

DIE JODIDE DES PLATINS-
PRÄPARATIVE, RÖNTGENOGRAPHISCHE
UND THERMISCHE UNTERSUCHUNGEN

von
Dieter Wagner
aus
Nürnberg

1976 № 471

DIE JODIDE DES PLATINS-
PRÄPARATIVE, RÖNTGENOGRAPHISCHE
UND THERMISCHE UNTERSUCHUNGEN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Dieter Wagner

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung : 28. Oktober 1976

Vorsitzender der

Promotionskommission : Professor Dr. H. Remmert

Erstberichterstatte r : Professor Dr. G. Thiele

Zweitberichterstatte r : Professor Dr. K. Brodersen

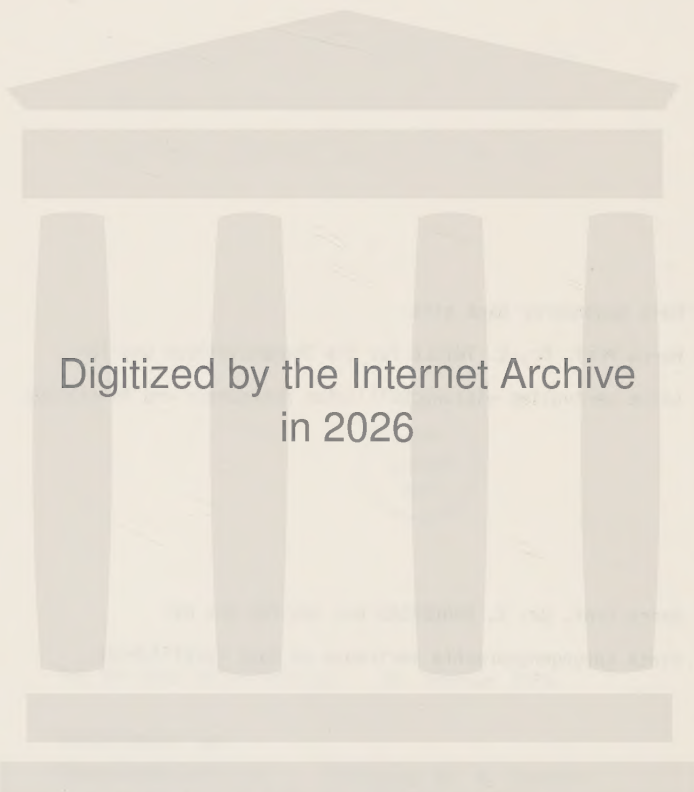
Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von März 1973 bis Juni 1976 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. G. THIELE für die Themenstellung und für seine wertvollen wissenschaftlichen Anregungen und Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. K. BRODERSEN bin ich für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. D. BREITINGER danke ich für die Beratung beim schwingungsspektroskopischen Teil der Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546228_0132

MEINER FRAU SIGRID, UNSEREN TÖCHTERN HEIKE UND CHRISTINE
UND MEINEN ELTERN GEWIDMET

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung.....	1
2. Untersuchungen an Platinjodiden.....	4
2.1. Darstellung kristalliner Platinjodide mit Hilfe chemischer Transportreaktionen.....	4
2.1.1. Allgemeiner Überblick.....	4
2.1.2. Versuchsanordnung.....	5
2.1.3. Abhängigkeit der Transportreaktion vom Druck.....	6
2.1.4. Abhängigkeit der Transportreaktion von der Temperatur.....	7
2.1.5. Einfluß des Platins auf das Transportsystem.....	9
2.1.5.1. Platineinwaage als Parameter.....	9
2.1.5.2. Abhängigkeit der Transportreaktion vom Verteilungsgrad des Platins.....	10
2.1.6. Diskussion der durch chemischen Transport erhaltenen Verbindungen.....	14
2.2. Thermische Untersuchungen an Platinjodiden.....	16
2.2.1. Literaturüberblick.....	16
2.2.2. Thermischer Abbau von γ -PtJ ₄ im geschlossenen System.....	18
2.2.2.1. Versuchsanordnung.....	18
2.2.2.2. Abbaudiagramme.....	19
2.2.3. Thermische und thermogravimetrische Untersuchungen.....	23
2.2.3.1. Allgemeine Betrachtungen.....	23
2.2.3.2. Diskussion der Ergebnisse.....	25

2.3.	Diskussion der Phasen im " β -PtJ ₄ ".....	38
3.	Reaktionen im System Platin - Jod - Pyridin.....	44
3.1.	Einleitung.....	44
3.2.	Reaktionen von Platinjodiden mit Ammoniak.....	47
3.2.1.	Reaktionen von PtJ ₃ mit Ammoniak.....	47
3.2.1.1.	Versuchsanordnung.....	47
3.2.1.2.	Untersuchungen am PtJ ₂ ·4NH ₃	49
3.2.2.	Reaktionen weiterer Platinjodide mit Ammoniak.....	51
3.3.	Untersuchungen am (NH ₄) ₂ PtJ ₆	52
3.4.	Reaktionen von Platinjodiden mit Pyridin.....	53
3.4.1.	Allgemeines.....	53
3.4.2.	Diskussionen der Versuchsergebnisse.....	54
3.5.	Untersuchungen im System Platin - Jod - Pyridin.....	55
3.6.	Thermische Untersuchungen an den im System Platin - Jod - Pyridin erhaltenen Verbindungen.....	58
3.7.	Röntgenographische Untersuchungen an Platin- jodid-Pyridin-Komplexen.....	64
4.	Strukturuntersuchungen.....	66
4.1.	Die Kristallstruktur des trans-Dijodobispyridin- platin(II).....	66
4.1.1.	Elementarzelle, Raumgruppe und Erstellung eines Datensatzes.....	66
4.1.2.	Modellfindung und Strukturverfeinerung.....	67
4.1.3.	Strukturbeschreibung und -diskussion.....	70

	Seite
4.2. Die Kristallstruktur des Bispyridinium- hexajodoplatinats(IV).....	76
4.2.1. Elementarzelle, Raumgruppe und Erstellung eines Datensatzes.....	76
4.2.2. Modellfindung und Strukturverfeinerung.....	77
4.2.3. Strukturbeschreibung und -diskussion.....	81
5. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	88
5.1. Allgemeine Vorbemerkungen.....	88
5.2. Diskussion der Spektren.....	89
6. Experimenteller Teil.....	95
6.1. Darstellung der Präparate.....	95
6.1.1. Transportreaktionen.....	95
6.1.2. Thermische Abbaureaktionen im geschlossenen System.....	96
6.1.3. Hydrothermalsynthesen.....	96
6.2. Analysen der Verbindungen.....	98
6.2.1. Jodbestimmung.....	98
6.2.2. Platinbestimmung.....	98
6.2.3. Bestimmung von C-, H-, N-Werten.....	99
6.3. Pyknometrische Dichtebestimmung.....	99
6.4. DTA-, TG- und DTG-Messungen.....	100
6.5. Aufnahme der Schwingungsspektren.....	102
6.6. Röntgenographische Untersuchungen.....	102
6.6.1. Pulveraufnahmen.....	102
6.6.2. Einkristallaufnahmen.....	103

	Seite
6.6.3. Meßverfahren am Einkristalldiffraktometer.....	103
6.7. Durchführung der Berechnungen.....	103
7. Tabellen.....	105
7.1. Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$	105
7.2. Auswertung der Guinieraufnahme von Ptpy_2J_2	106
7.3. Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{py}$	107
7.4. Auswertung der Guinieraufnahme von $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{PtJ}_6$	108
7.5. Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	109
7.6. Auswertung der Guinieraufnahme von $(\text{NH}_4)_2\text{PtJ}_6$	110
7.7. Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{PtJ}_{3,95}$	111
7.8. Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{PtJ}_{3,8}$	111
7.9. Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{PtJ}_{3,64}$	112
7.10. Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{PtJ}_{2,8}$	112
7.11. Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{py}$	113
7.12. Auswertung der Guinieraufnahme der "grünen Kristalle".....	114
7.13. Strukturfaktoren des $\text{trans-Ptpy}_2\text{J}_2$	115
7.14. Strukturfaktoren des $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{PtJ}_6$	123
8. Zusammenfassung.....	129
9. Literaturverzeichnis.....	132

1. Einleitung und Problemstellung

Während die Platinchloride und -bromide seit langem bekannt sind und in der Literatur durch Angabe der Kristallstrukturen ¹⁻⁷⁾, des thermischen Verhaltens ⁸⁾ und von spektroskopischen Eigenschaften ⁹⁾ eindeutig charakterisiert werden, fehlten bis vor einigen Jahren entsprechende Angaben über die analogen Platin-Jod-Verbindungen. Zwar wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen ¹⁰⁻¹⁴⁾ Vorschriften zur Darstellung von PtJ_4 , PtJ_3 und PtJ_2 angegeben, doch unterschieden sich die Eigenschaften stöchiometrisch äquivalenter Verbindungen, je nach Darstellungsmethode, erheblich.

Die Schwierigkeiten lagen darin begründet, daß zur Beschreibung der erhaltenen Produkte nur analytische Verfahren herangezogen werden konnten. Erst Untersuchungen von B.HOLLE ¹⁵⁾ mit differentialthermischen, thermogravimetrischen und röntgenographischen Methoden ermöglichten die Charakterisierung einzelner Platin-Jod-Phasen und damit einen Einblick in die Polymorphieerscheinungen dieser Verbindungsklasse. Auch konnten mit Hilfe von Niederdruckhydrothermalsynthesen erstmals Einkristalle erhalten und eine vollständige Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Daran anschließende Arbeiten von W.WEIGL ¹⁶⁾ führten zu einer weiteren Spezifizierung der Platinjodide. Eingehende Untersuchungen des thermischen Abbaus von Platintetrajodid ergaben Hinweise auf die gezielte Darstellung niederer Platinjodide und ermöglichten eine Abgrenzung ihrer Existenzbereiche. Es zeigte sich, daß entsprechend früher durchgeführter thermodynamischer Abschätzungen ¹⁷⁾ bereits geringe Energieunterschiede zum Aufbau verschiedener Modifikationen führen. In diesem Zusammenhang muß auch die Existenz bisher nicht näher untersuchter "Zwischenphasen" ungewöhnlicher stöchiometrischer Zusammensetzung gesehen werden.

Aus diesen Überlegungen ergab sich ein erster Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Zunächst sollten aus struktursystematischen Gründen weitere Platinjodide, insbesondere α -PtJ₂, PtJ₃ und Pt₃J₈ in einkristalliner Form gezüchtet werden. Dann galt es, reproduzierbare Arbeitsvorschriften zur Darstellung reiner Platinjodide mit definierter Zusammensetzung und Struktur in präparativem Maßstab zu erarbeiten und schließlich offene Fragen über bisher unbekannte Phasen einer Klärung näher zu bringen.

Umstritten ist die Existenz von Platin in der Oxidationsstufe +3. Alle in Frage kommenden Verbindungen, deren Struktur röntgenographisch untersucht wurde, erwiesen sich als "mixed-valence"-Komplexe, d.h. statt des formalen dreiwertigen Platins liegen nebeneinander Pt²⁺ und Pt⁴⁺ vor. So sind die binären Halogenide PtCl₃ und PtBr₃ aus [Pt₆X₁₂] - Molekülen und $\frac{1}{\infty}$ [PtX₂X_{4/2}] - Ketten aufgebaut, Strukturelementen also, die in den entsprechenden Platin(II)- und Platin(IV)-Verbindungen auftreten. Bei Komplexverbindungen die formal Platin(III) enthalten kommt es zur Ausbildung von linearen Ketten, die abwechselnd quadratisch planar koordinierte Pt(II)- und oktaedrisch umgebene Pt(IV)-Baueinheiten enthalten. Die intermolekulare Bindung erfolgt über Halogenbrücken in der FormX-Pt(IV)-X.....Pt(II)...... Das Verhältnis der Bindungslängen Pt(IV)-X zu Pt(II).....X nähert sich in der Reihe X = Cl $\rightarrow$ Br $\rightarrow$ J dem Wert 1, d.h. daß Untersuchungen an Platin-Jod-Komplexen zur Auffindung von Pt³⁺ am geeignetsten erscheinen. Um so erstaunlicher ist es, daß Beispiele linearer, jodhaltiger "mixed-valence"-Platin-Komplexe unseres Wissens auf Pt(NH₃)₂J₃¹⁸⁾, Pt(en)J₃¹⁹⁾, K₂PtJ₅^{20,21)} K [Pt(C₅H₅N)Cl₃J]²⁰⁾ und Pt(NH₃)₂(SCN)₂J²⁰⁾ beschränkt sind.

Die vorstehenden Verbindungen wurden meist durch Einwirkung von Jod

als Oxidationsmittel auf Platin(II)-Komplexe dargestellt. Eine direkte Umsetzung von Platinjodiden mit Komplexliganden ist noch nicht beschrieben. Die Ursache dafür dürfte in den bereits erwähnten Schwierigkeiten der Darstellung reiner Platinjodide als Ausgangsverbindungen liegen. Aufgabe dieser Arbeit sollte es deshalb sein, die Umsetzung reiner Platinjodide mit Lewis-Basen zu untersuchen. Da ein tieferes Eindringen in die Komplexchemie nicht beabsichtigt war, sollte das Arbeiten mit Ammoniak und Pyridin, als einfachste Vertreter der Ammine bzw. der heterozyklischen, stickstoffhaltigen Liganden, zunächst grundlegende Aussagen ermöglichen.

2. Untersuchungen an Platinjodiden

2.1. Darstellung kristalliner Platinjodide mit Hilfe chemischer Transportreaktionen

2.1.1. Allgemeiner Überblick

Die Darstellung kristalliner Proben von Platinchloriden ($\text{-PtCl}_2^{22})$, PtCl_3 , $\text{PtCl}_4^{23})$ - und Platinbromiden (-PtBr_3 , $\text{PtBr}_4^{24})$ - ist unter den Bedingungen des chemischen Transports möglich. Aufgrund der geringen Unterschiede der Bildungsenthalpien ¹⁷⁾ zwischen den einzelnen Platinjodiden erschien ein analoges Vorgehen im System Platin-Jod wenig erfolgversprechend, da zusätzlich mit experimentellen Schwierigkeiten zu rechnen war. So fand B.HOLLE ¹⁵⁾, daß durch die Kondensation von flüssigem Jod in der Tieftemperaturzone der Ampulle die Ausbildung von Kristallen verhindert wird. Eine Überprüfung dieser Ergebnisse durch W.WEIGL ¹⁶⁾ - bei veränderten Versuchsbedingungen - ergab Hinweise auf die Existenz eines gasförmigen Platinjodids. Ihm gelang auf diesem Weg erstmals die Darstellung von Einkristallen des $\alpha\text{-PtJ}_2$.

Ungeklärt blieb, ob sich dieses Verfahren auf andere Platinjodide ausdehnen läßt und welche Verbindungen den chemischen Transport übernehmen. Dabei muß die transportierende Substanz nicht unbedingt ein Jodid sein, denn aufgrund der Versuchsbedingungen sind Chloride oder Oxidjodide, analog zum chemischen Transport des Wolframs ²⁵⁾, als gasförmige Zwischenprodukte denkbar. Die Untersuchung mit physikalischen oder chemischen Methoden gestaltet sich äußerst schwierig. Bei massenspektroskopischen Messungen gelang H.SCHÄFER und Mitarbeitern ²⁶⁾ der Nachweis, daß beim Verdampfen von Platin(II)-chlorid $[\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}]$ -Moleküle in der

Gasphase gebildet werden. Daneben traten im Massenspektrometer auch Ionen wie $[\text{Pt}_4\text{Cl}_8]^+$ und $[\text{Pt}_5\text{Cl}_{10}]^+$ mit etwas geringerer Intensität als $[\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}]^+$ auf. Ähnlich wie beim Transport von Gold mit Chlor²⁸⁾ über $(\text{AuCl})_3$ ist damit im Fall des PtCl_2 gezeigt worden, daß nicht nur Verbindungen mit hohen Oxidationsstufen besonders flüchtig sind.

Es wäre auch ein gleichzeitiger Transport mehrerer Platin-Jod-Phasen denkbar, der für Platinmetallhalogenide nicht ungewöhnlich ist, wie die Fälle $\alpha\text{-PdJ}_2/\beta\text{-PdJ}_2$ ²⁷⁾, $\text{PtCl}_3/\text{PtCl}_4$ ²³⁾ und $\text{PtBr}_3/\text{PtBr}_4$ ²⁴⁾ zeigen. Eine Sublimation von Platinjodiden ist ebensowenig auszuschließen wie eine, im Temperaturgefälle einer Transportreaktion, nachgelagerte Abbaureaktion. Bei den gegebenen Versuchsbedingungen ist auch der umgekehrte Fall einer Aufjodierung möglich. Aufgrund dieser Erkenntnisse schien eine grundlegende Untersuchung solcher Transportreaktionen lohnenswert.

Es soll noch erwähnt werden, daß hier im "klassischen Sinn" von H.SCHÄFER²⁸⁾ nicht von chemischen Transportreaktionen gesprochen werden kann, denn darunter versteht man streng genommen nur Transportvorgänge, "bei denen der zu transportierende Stoff mit dem transportierten chemisch identisch ist". Dies ist im Fall der Platinjodiddarstellung nicht erfüllt, da hier dem Transport eine chemische Umsetzung von Platin und Jod vorausgeht.

2.1.2. Versuchsanordnung

Um reproduzierbare Aussagen über den Einfluß verschiedener Versuchsparameter auf das Transportsystem Platin-Jod zu ermöglichen, wurden in einer Reihe von Vorversuchen die äußeren Bedingungen optimiert. Dabei erwies es sich als vorteilhaft, in geschlossenen Quarzampullen

mit einem Innendurchmesser von 17 - 19 mm zu arbeiten. Die Ampullen wurden derart in das natürliche Temperaturgefälle eines Röhrenofens gebracht, daß die kältere Zone der Ampulle außerhalb des Ofens lag. Damit konnte ein Temperaturgradient von 700°C erreicht werden, wenn die Temperatur der heißeren Zone auf 950°C gehalten wurde.

Versuche, bei denen die Ampullen mit einem Neigungswinkel von etwa 20° gegenüber der Waagrechten angeordnet waren, erwiesen sich als unzweckmäßig, da es unter diesen Bedingungen weder zu einer ausreichend scharfen Abgrenzung einzelner Wachstumszonen noch zur Ausbildung von Einkristallen kam.

2.1.3. Abhängigkeit der Transportreaktion vom Druck

Vom Gesamtdruck hängt ab, ob die Gasbewegung in einem Transportsystem vorwiegend durch Diffusion oder durch thermische Konvektion bestimmt wird. Nach H.SCHÄFER²⁸⁾ wird erst ab etwa drei bar der Einfluß der Konvektion bestimmend, doch dürfte diese bei der vorliegenden Versuchsanordnung auch schon bei kleineren Drucken für den Transport verantwortlich sein. Die Menge der transportierten Verbindungen müßte dann proportional dem Maximaldruck sein. Eine Auswertung der Versuchsergebnisse zeigte aber, daß die Ausbeute relativ unabhängig vom Druck war, wobei der Dampfdruck des Jods in den Ampullen, in erster Näherung, gleich dem Gesamtdruck gesetzt werden konnte. Daraus ergab sich eindeutig, daß nicht der chemische Transport geschwindigkeitsbestimmend war, sondern die Einstellung des Gleichgewichts der heterogenen Reaktion



Wären die Bildung und Verteilung bestimmter Phasen allein vom Joddruck abhängig, so müßten sich in einem Druck-Temperatur-Diagramm deutlich abgegrenzte Bildungs- bzw. Stabilitätsbereiche der einzelnen Platinjodide ergeben. Aus den in Abbildung 2.1. wiedergegebenen Versuchsergebnissen lassen sich zwar Häufungspunkte ableiten, beispielsweise im Bereich 7 - 11 bar und 300 - 400°C für α -PtJ₂, bei 8 - 12 bar und 200 - 300°C für PtJ₃ und bei 7 - 9 bar und 280 - 350°C für Pt₃J₈, doch entstanden diese Phasen auch in anderen Druck-Temperatur-Bereichen, so daß reproduzierbare Aussagen allein auf der Basis von Joddampfdrucken nicht möglich waren.

2.1.4. Abhängigkeit der Transportreaktion von der Temperatur

Eine Klärung der Zusammenhänge zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung der flüchtigen Substanz auf der einen und Temperatur und Bildung der festen Phase auf der anderen Seite der Ampulle ist nur bei genauer Kenntnis der ablaufenden chemischen Reaktionen möglich. Bei den durchgeführten Transportexperimenten liegen aber unbekannte, wahrscheinlich relativ komplizierte Reaktionsabläufe vor. Auch lassen sich zuverlässige Berechnungen thermodynamischer Daten nur an Systemen durchführen, bei denen die Gasbewegung im wesentlichen durch Diffusion bestimmt wird. Unter dieser Bedingung stellt sich sowohl für den Ausgangsbodenkörper wie auch für den transportierten Bodenkörper das Reaktionsgleichgewicht ein. Damit liegt das Konzentrationsgefälle fest, und unter Ausschluß der Thermodiffusion ergeben sich einfache Zusammenhänge zwischen Transporteffekt und thermodynamischen Größen der transportierenden Reaktion.

Die Voraussetzungen für ein Arbeiten in diesem "Diffusionsgebiet" - kleine Temperaturgefälle, Grenzdrucke von 10^{-3} bis 3 bar - waren im

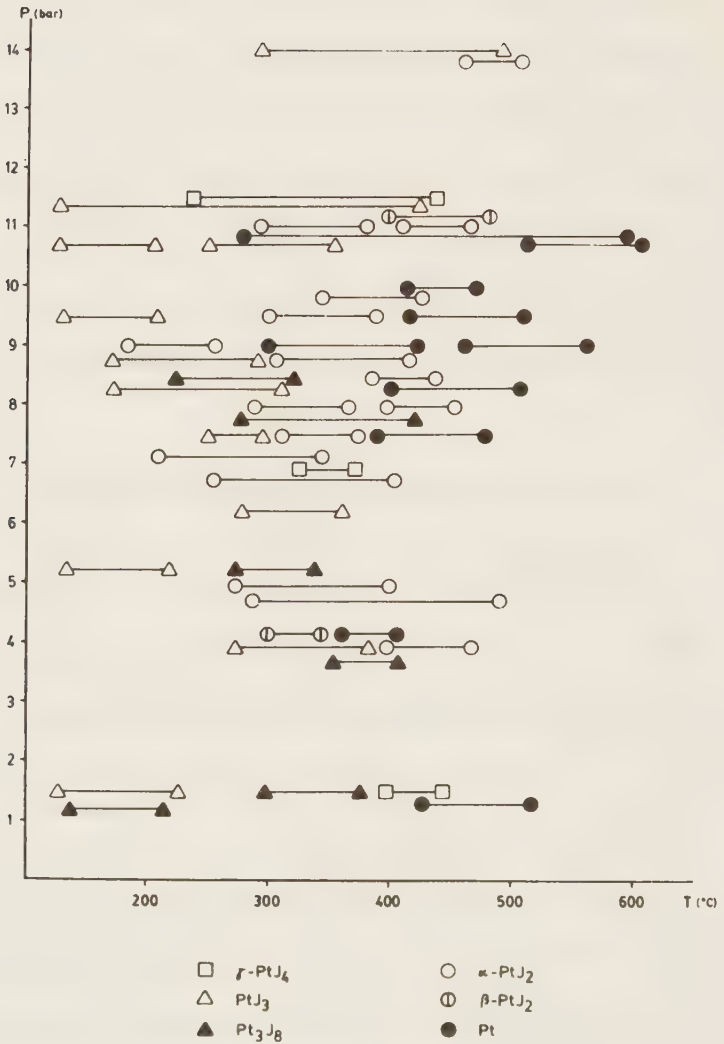


Abbildung 2.1.

Darstellung der Versuchsergebnisse bei Transportreaktionen
in Form eines Druck - Temperatur - Diagramms

System Platin-Jod nicht zu erfüllen. So benötigte man erhebliche Jod-drucke, um überhaupt eine Reaktion zu ermöglichen. Auch waren einer Variation des Temperaturgradienten von vornherein Grenzen gesetzt. Es konnte gezeigt werden, daß sich für die Wachstumszone ein experimentell sinnvoller Bereich von 180 - 470°C ergibt. Unterhalb dieser Temperatur verhindert die Kondensation des Jods weitestgehend die Kristallbildung. Bei Temperaturen $> 470^{\circ}\text{C}$ wurde der Stabilitätsbereich aller Phasen überschritten. Andererseits waren aber gerade mit der Variation der Abscheidungs-temperatur präparative Möglichkeiten zur gezielten Darstellung bestimmter Platinjodide gegeben.

Eine Änderung der Maximaltemperatur hatte auf die Entstehung und relative Ausbeute verschiedener Phasen nur geringen Einfluß. Es wurde aber festgestellt, daß entgegen früherer Annahmen, ein Transport bei Temperaturen unterhalb 900°C möglich ist. So entstand im Temperaturgefälle von $730^{\circ}\text{C} \longrightarrow 250^{\circ}\text{C}$ PtJ_3 in reiner Form.

Bei Untersuchungen der Transportreaktionen im System Platin-Jod sind selbst näherungsweise Aussagen über thermodynamische Größen nicht zu erwarten, doch eröffnet sich damit, vom rein präparativen Standpunkt aus, eine interessante Methode zur Darstellung kristalliner Proben einzelner Platinjodide.

2.1.5. Einfluß des Platins auf das Transportsystem

2.1.5.1. Platineinwaage als Parameter

Der Platindampfdruck beträgt bei einer Temperatur von 1000°C $1,33 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ ²⁹⁾ und ist damit so gering, daß eigentlich kein Einfluß auf die Transportreaktion zu erwarten war. Aufgrund der geringen Substanz-

mengen, die zur Verfügung standen, waren exakte quantitative Aussagen nur schwer möglich, doch ließ sich abschätzen, daß, bei Konstanthaltung aller anderen Parameter, die Ausbeute der entstandenen Platinjodide etwa proportional der eingesetzten Platinmenge anstieg. Im Zusammenhang mit der Erkenntnis, daß im vorliegenden System die heterogene Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, erschienen nähere Untersuchungen über den Einfluß der makroskopischen Eigenschaften des Platins interessant.

2.1.5.2. Abhängigkeit der Transportreaktion vom Verteilungsgrad des Platins

Der bei den Versuchen zunächst eingesetzte Platinschwamm besitzt aufgrund seiner Herstellung eine höchst poröse Struktur. Die dadurch vorgegebene große reaktive Oberfläche ist durch Abtrennen kleiner, amorpher Stücke oder Aussieben des pulverförmigen Anteils nur unwesentlich zu vergrößern. Dennoch zeigte sich, je nach Vorbehandlung des Platins, nicht nur eine deutliche Änderung in der Gesamtausbeute, sondern auch im relativen Anteil der entstandenen Phasen. Daraus muß ein Zusammenhang zwischen der zur Verfügung stehenden Oberfläche des Platins und dem Reaktionsablauf im Transportsystem abgeleitet werden. Um dieses Phänomen zu erklären, sind innerhalb des Gesamtsystems Teilschritte denkbar:

- A. Vorgänge in der Reaktionszone bei hohen Temperaturen, z.B.
 - a) heterogene Reaktion von Jodmolekülen bzw. -atomen unter Bildung von festen Platinjodiden PtJ_x an der Oberfläche;
 - b) Sublimation dieser Platinjodide
 - c) Reaktion von PtJ_x mit Jod unter Ausbildung des gasförmigen Zwischenproduktes PtJ_y .

B. Folgereaktionen in der Gasphase, z.B.

Abbau höherer bzw. Aufjodierung niederer Platinjodide.

C. Reaktionsabläufe im Bereich niederer Temperaturen, z.B.

- a) Abscheidungsreaktionen in der Kristallisationszone;
- b) heterogene Reaktion des abgeschiedenen Jodids mit Jod.

Bei den vorliegenden Versuchsbedingungen konnte im Reaktionsbereich starke Thermokonvektion angenommen werden. Der Joddampf strömte dabei sehr schnell über die freiliegende Platinoberfläche und reagierte deshalb bevorzugt nur mit den obersten Schichten. Eine Diffusion in tieferliegende Schichten erfolgte sehr viel langsamer. Setzte man statt poröser Brocken die entsprechende Menge Pulver eines Platinschwammes gleicher Vorbehandlung ein, so vergrößerte sich die Fläche, die in direktem Kontakt mit dem Jodstrom stand und damit die Gesamtmenge der transportierten Verbindungen, obwohl die reaktive Fläche in beiden Fällen etwa gleich groß war.

Um die Abhängigkeit der gebildeten Phasen vom Verteilungsgrad des Platins zu erklären, können zunächst verschiedene Denkmodelle herangezogen werden. Geht man davon aus, daß bei der Reaktion von Platin und Jod eine definierte flüchtige Verbindung PtJ_x gebildet wird, so kann das Auftreten verschiedener Phasen im Kristallisationsbereich mehrere Ursachen haben. Ist x groß, d.h. entsteht primär zum Beispiel ein PtJ_4 , erklären sich die niederen Platinjodide als Abbauprodukte dieser Ausgangsverbindung. Das würde aber, im Gegensatz zu den Versuchsergebnissen bedeuten, daß der Einfluß des Joddruks auf die Bildung einzelner Phasen gegenüber der Beschaffenheit der Platinoberfläche dominieren müßte. Für kleine Werte x könnte, beispielsweise analog dem Goldtransport über $(AuCl)_3$, zunächst

Platin in die Wachstumszone transportiert werden. Die Ausbildung von Platinjodiden im kälteren Teil der Ampulle müßte dann durch die Reaktion des abgeschiedenen Platins mit Jod aus der Gasphase erfolgen. Eine Abhängigkeit der entstehenden Platinjodide ist auch in diesem Fall auszuschließen, da die Bildungsreaktion nur zwischen transportiertem Platin und Jod stattfindet.

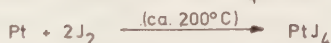
Das Auftreten verschiedener Platinjodide im Kristallisationsbereich kann nicht auf einer Synthese aus den Elementen in der heißen Reaktionszone beruhen, da alle bisher bekannten Platin-Jod-Phasen eine exotherme Bildungsenthalpie besitzen und deshalb von "kalt nach heiß" transportiert werden müßten.

Wenn auch bisher kein eindeutiger Nachweis möglich war, deutet sich doch die Erklärung an, daß nicht eine sondern mehrere Verbindungen an der chemischen Transportreaktion beteiligt sind. Setzt man für diese die allgemeine Formel $(\text{PtJ}_x)_n$ an, so ist wegen der Unterschiede in den Bildungsenthalpien zu erwarten, daß x nicht beliebig variiert werden kann. Dagegen liegt das gleichzeitige Auftreten verschiedener Oligomere in der Gasphase durchaus im Bereich des Möglichen, wie im Fall des PtCl_2 bereits aufgezeigt wurde. Damit wäre auch ein Zusammenhang zwischen Oberflächenbeschaffenheit des Platins und Ausbildung verschiedener Platinjodide gegeben.

Im Rahmen der Untersuchungen des chemischen Transports im System Platin-Jod konnte auch $\beta\text{-PtJ}_2$ in einkristalliner Form dargestellt werden. Gerade das Auftreten dieser Verbindung scheint geeignet, die oben aufgeführten Hypothesen zu stützen. Bisher war diese Modifikation des Platin(II)-jodids nur als Produkt thermischer Abbaureaktionen bekannt. Wäre dies auch unter den Bedingungen des chemischen Transports der Fall, so müßte $\beta\text{-PtJ}_2$ unabhängig von der Beschaffenheit der Platinoberfläche entstehen. Es konnte

aber gezeigt werden, daß zur Darstellung von β -PtJ₂ besonders feinverteiltes, sehr reaktives Platin eingesetzt werden muß.

Der gravierende Einfluß der makroskopischen Eigenschaften des Platins auf die Ausbildung bestimmter Phasen kann an folgendem Beispiel deutlich gemacht werden. Setzte man feinverteilten, pulverförmigen Platinschwamm als Ausgangsmaterial für eine chemische Transportreaktion ein, so entstand bei entsprechenden Versuchsbedingungen in der Wachstumszone PtJ₃ neben wenig Pt₃J₈ und Spuren α -PtJ₂. Der verbliebene Platinbodenkörper wurde an der Luft bei 700°C erhitzt, um eventuell anhaftende Jod- bzw. Platinjodidrückstände zu entfernen. Erneut der Reaktion unterworfen, trat bei sonst gleichen Versuchsparametern nun β -PtJ₂ als Hauptbestandteil neben α -PtJ₂, Pt₃J₈ und PtJ₃ auf. Für diese Beobachtung bietet sich folgende Erklärung an: während der Reaktion mit Jod bildeten sich in den obersten Schichten Platinjodide, die abtransportiert wurden und damit einen gewissen Korrosionseffekt bewirkten. Zusätzlich entstanden beim Abkühlen der Ampulle kurzfristig Bedingungen, bei denen sich, wie in der Literatur mehrfach beschrieben, PtJ₄ nach der Gleichung



bilden konnte. Da bei diesen Temperaturen nur noch geringe Thermokonvektion vorlag, konnten auch tieferliegende Schichten reagieren. Beim anschließenden Erhitzen entstand durch thermischen Abbau feinstverteiltes Platin auf der Oberfläche des Bodenkörpers, das in seinem Reaktionsverhalten dann dem Produkt entsprach, das durch Thermolyse amorpher Platinjodide erhalten wurde.

2.1.6. Diskussion der durch chemischen Transport erhaltenen Verbindungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten Versuchsbedingungen ermittelt werden, welche die gezielte Herstellung kristalliner Phasen durch Transportreaktionen ermöglichen. Vom präparativen Standpunkt aus sind die bisher zur Darstellung angewendeten Methoden der Niederdruckhydrothermalsynthesen oder des thermischen Abbaus den Transportreaktionen vorzuziehen, da diese bei relativ großem Aufwand nur unbedeutende Ausbeuten ergeben. Wird aber besonderes Gewicht auf die Züchtung von Einkristallen gelegt, so ist der chemische Transport für einige Platinjodide die einzige bisher bekannte Darstellungsmethode.

Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt.

$\alpha\text{-PtJ}_2$ kann nur auf dem Weg des chemischen Transports in Form von Einkristallen dargestellt werden. Es empfiehlt sich, das eingesetzte Platin durch Sintern bei 1500°C vorzubehandeln. Die Reaktionstemperatur sollte bei etwa 960°C , die Temperatur der Wachstumszone bei $330 - 360^\circ\text{C}$ liegen. Die Jodeinwaage ist so zu bemessen, daß ein mittlerer Joddampfdruck von 7 - 8 bar in der Ampulle erzielt wird. Das erhaltene $\alpha\text{-PtJ}_2$ kristallisiert in gut ausgebildeten länglichen Plättchen.

$\beta\text{-PtJ}_2$ entsteht nur, wenn man außergewöhnlich feinverteiltes, besonders reaktives Platin mit Jod umsetzt. Dazu stellt man Platin entweder aus Platinjodiden durch thermische Zersetzung her oder aktiviert staubfeinen Platinschwamm durch vorherige Reaktion mit Jod (siehe auch Abschnitt 2.1.5.2.). $\beta\text{-PtJ}_2$ kristallisiert dann in

Form langer, feiner Nadeln, während das in der Literatur beschriebene β -PtJ₂ durch hydrothermalen Abbau als verzwillingtes "schwarzes Vierlingsquadrat" erhalten wurde. Anhand von Einkristallaufnahmen konnten die von W.WEIGL¹⁶⁾ gefundenen Gitterabmessungen und die Raumgruppe bestätigt werden.

Pt₃J₈ trat fast nur zusammen mit anderen Phasen auf, so daß optimale Darstellungsbedingungen nicht angegeben werden können. Auch die Zuordnung einer bestimmten Kristallform war aufgrund des Vorliegens von Gemischen nicht möglich.

PtJ₃ wurde erstmals in Form von Einkristallen dargestellt. Möglichst feinverteilter Platinschwamm wird am besten bei hohen Joddrücken (um 14 bar) umgesetzt. Wählt man die Anfangstemperatur etwas unterhalb 750°C, so wird die gleichzeitige Bildung von α -PtJ₂ weitestgehend unterbunden. PtJ₃-Kristalle entstehen dabei in Form feinsten, sehr kleiner Nadeln.

γ -PtJ₄ konnte bei den durchgeführten Versuchen zu selten beobachtet werden, um sichere Voraussagen zur Darstellung treffen zu können; auch verläuft die Züchtung von Einkristallen des γ -PtJ₄ mit anderen Methoden³⁰⁾ erfolgreich.

Weiterhin wurde bei nahezu allen Reaktionen Platin transportiert. Es bildete in Temperaturbereichen von 450 - 650°C regelmäßig geformte, dreieckige und sechseckige Blättchen. Eingehende röntgenographische Untersuchungen bewiesen, daß es sich um eine in der Literatur bislang noch nicht beschriebene, ungewöhnliche Verzwillingung von kristallisiertem Platin handelt. W.WEIGL¹⁶⁾ erhielt diese Kristalle bei seinen Versuchen ebenfalls, deutete sie aber als Platinjodid mit unbekannter Stöchiometrie.

Bei vielen der zur Substanzcharakterisierung herangezogenen Guinier-aufnahmen traten zusätzliche Beugungslinien auf, die keiner der bisher bekannten Platin-Jod-Verbindungen zugeordnet werden konnten. Dies deutet darauf hin, daß beim chemischen Transport im System Platin - Jod tatsächlich weitere Phasen entstehen, die aber aufgrund der geringen verfügbaren Substanzmengen und bedingt durch das Vorliegen von Gemischen nicht näher beschrieben werden können. Ihr Auftreten soll deshalb hier nur als Tatsache festgehalten werden.

2.2. Thermische Untersuchungen an Platinjodiden

2.2.1. Literaturüberblick

Die direkte Umsetzung von Platinmetall und Jod, sowie der thermische Abbau der Platinjodide wurden bereits mehrfach untersucht. Erhitzt man feinverteiltes Platin mit Jod im Druckrohr "bei nicht zu hohen Temperaturen", so erhält man nach G.CLEMENTI ¹⁰⁾ Platintetrajodid. Nach Angaben von L.LASSAIGNE ¹¹⁾ kann PtJ_2 durch vorsichtigen thermischen Abbau nicht erhalten werden, obwohl das von ihm eingesetzte PtJ_4 bereits bei Raumtemperatur Jod abgibt. Im Stickstoffstrom erhält man aus Platintetrajodid bei 200°C unter Jodabgabe "feste Lösungen", deren Bildung auf die allmähliche Veränderung des Dissoziationsdruckes beim Übergang von einem Oxidationsgrad zum anderen zurückzuführen ist ^{14,31)}.

L.WÜHLER und F.MÜLLER ¹²⁾ führten eingehende Untersuchungen am System Platin-Jod durch. Nach ihren Angaben entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Platinschwamm bei 240 - 300°C PtJ_4 . Dagegen ist die Synthese von PtJ_2 aus den Elementen bei 330°C nicht mit Sicherheit durchzuführen. Im

gesättigten Joddampf bei 350 - 400°C kann PtJ_3 dargestellt werden. Bei der thermischen Zersetzung im Jodstrom ist PtJ_4 bei konstantem Jodpartialdruck bis 268°C beständig, zerfällt dann ab 272°C in eine "feste Lösung" der Zusammensetzung $3 \text{PtJ}_3 + \text{PtJ}_2$.

S.A.SCHUKAREV et al. ¹⁴⁾ formulieren in ihrer Arbeit ein Platinmono-jodid als Abbauprodukt beim Erhitzen von PtJ_4 . Nach kinetischen Messungen von G.van PRAAGH und E.K.RIDEAL ³²⁾ entsteht an einem Platinglühdraht bei 1400°C, unter Joddrucken von 0,01 - 0,03 mbar "PtJ", das bei Temperaturen um 1300°C zu Platin(II)-jodid oxidiert wird.

Differentialthermoanalytische Untersuchungen an Platintetrajodiden wurden erstmals von B.HOLLE ¹⁵⁾ durchgeführt. Nach seinen Angaben geht $\alpha\text{-PtJ}_4$ über PtJ_3 in die kubische Modifikation des PtJ_2 über; bei 460°C tritt Zerfall in die Elemente ein. $\beta\text{-PtJ}_4$ soll sich in einer exothermen Reaktion bei 180°C in die α -Form umwandeln. Nach Mitteilungen von E.RUCHKIN et al. ¹³⁾ findet der Abbau von PtJ_4 in vier endothermen Schritten statt, wobei aber weder die einzelnen Zerfallsschritte noch die Art der verwendeten PtJ_4 diskutiert werden. W.WEIGL ¹⁶⁾ unterschied erstmals zwischen Abbau in geschlossenen und offenen Systemen. Während bei differentialthermoanalytischen Messungen (offenes System) $\alpha\text{-PtJ}_4$ über Pt_3J_8 , $\beta\text{-PtJ}_2$ zu Pt abgebaut wird, entsteht beim Arbeiten in Quarzampullen (geschlossenes System) zunächst PtJ_3 , dann Pt_3J_8 . Bei dessen Abbau zu Platin können sowohl $\alpha\text{-PtJ}_2$ wie auch $\beta\text{-PtJ}_2$ als Zwischenstufen auftreten.

Verbesserte Versuchs- und Meßbedingungen sollten eine Klärung der in der oben angegebenen Zusammenstellung von Literaturangaben aufgezeigten Widersprüche, wie auch eine Festigung thermischer Daten der Platinjodide ermöglichen.

2.2.2. Thermischer Abbau von γ -PtJ₄ im geschlossenen System

2.2.2.1. Versuchsanordnung

Primäres Ziel dieser Untersuchungen war es, reproduzierbare Bedingungen zur Herstellung größerer Mengen reiner Platin-Jod-Modifikationen zu finden. Daneben sollten thermische Stabilität, Phasenbildung und Phasengrenzen bestimmt werden.

Die Versuche ³³⁾ wurden in einem Temperaturintervall von 200 - 450°C und einem Druckbereich von 1 - 10 bar durchgeführt. Die für den jeweiligen Joddruck erforderliche Jodmenge wurde in Abhängigkeit von Ampullenvolumen und Reaktionstemperatur nach der van der Waals-Gleichung (Koeffizienten $a = 15,02 \text{ bar (l/Mol)}^2$ und $b = 0,0695 \text{ l/Mol}$) berechnet ³⁴⁾. Die eingesetzte Menge Platintetrajodid wurde so gewählt, daß das durch den Abbau freiwerdende Jod auf den Gesamtdruck, im Rahmen der Meßgenauigkeit, keinen Einfluß hatte. Die Quarzampullen wurden derart in einen horizontal angeordneten Röhren- bzw. Kammerofen gebracht, daß in allen Ampullen stets gleiche Temperatur herrschte. Ein Temperaturgefälle wurde vermieden, die Ampullentemperatur durch ein zusätzliches Thermoelement am Reaktionsort bestimmt. Nach einer Versuchsdauer von vier Tagen wurden die Ampullen abgekühlt, geöffnet und das vorhandene Jod mit Hilfe eines Oberflächenverdampfers bei ca. 60 - 70°C von den Platinjodiden abgetrennt. Eine dadurch denkbare Beeinflussung der Versuchsergebnisse (Aufjodierung, zusätzliche Zersetzung) konnte durch entsprechende Vorversuche ausgeschlossen werden.

2.2.2.2. Abbaudiagramme

Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 2.2. in Form eines Druck-Temperatur-Diagramms aufgetragen, das gleichzeitig als Phasendiagramm der auftretenden Platinjodide verstanden werden kann. Es zeigt sich, daß für PtJ_3 , Pt_3J_8 und $\alpha\text{-PtJ}_2$ Versuchsbedingungen angegeben werden können, welche die Darstellung reiner Präparate ermöglichen. Für $\beta\text{-PtJ}_2$ und die in der Literatur noch nicht beschriebene Phase $\text{PtJ}_{2,8}$ gilt dies nur mit Einschränkungen, da hier Verunreinigungen mit anderen Platinjodiden oder Platin nicht auszuschließen sind. Eine Zusammenstellung der Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 2.1. wiedergegeben.

Präparat	Temperatur(in °C)	Joddruk(in bar)
$\alpha\text{-PtJ}_2$	420 - 450	4
$\beta\text{-PtJ}_2$	380	2
Pt_3J_8	290 - 330	1 - 3
$\text{PtJ}_{2,8}$	300	3,5
PtJ_3	270 - 320	6

Tabelle 2.1.

Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Platinjodiden

Neben diesen rein präparativen Aussagen sollten die Versuchsergebnisse auch die Abschätzung der Bildungsenthalpien der jeweiligen Platinjodide ermöglichen. Aus diesem Grund wurden zusätzlich zu Abbildung 2.2. die in der Literatur zur Beschreibung derartiger Systeme üblichen $\log P / \frac{1}{T}$ - Diagramme und P,M-Isothermen (M = Molekulargewicht) erstellt. (Abb. 2.4. und 2.3.).

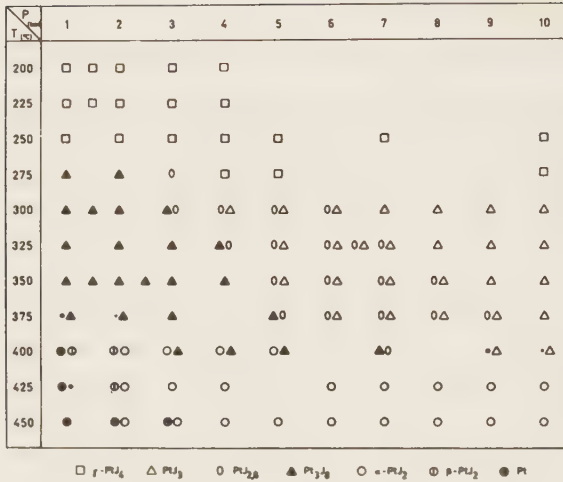


Abbildung 2.2.

Thermischer Abbau des γ -PtJ₄ (geschlossenes System, P - T-Diagramm)

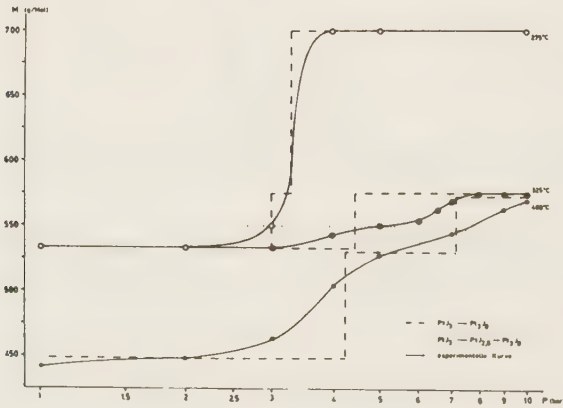


Abbildung 2.3.

Thermischer Abbau des γ -PtJ₄ (geschlossenes System, P - M-Isothermen)

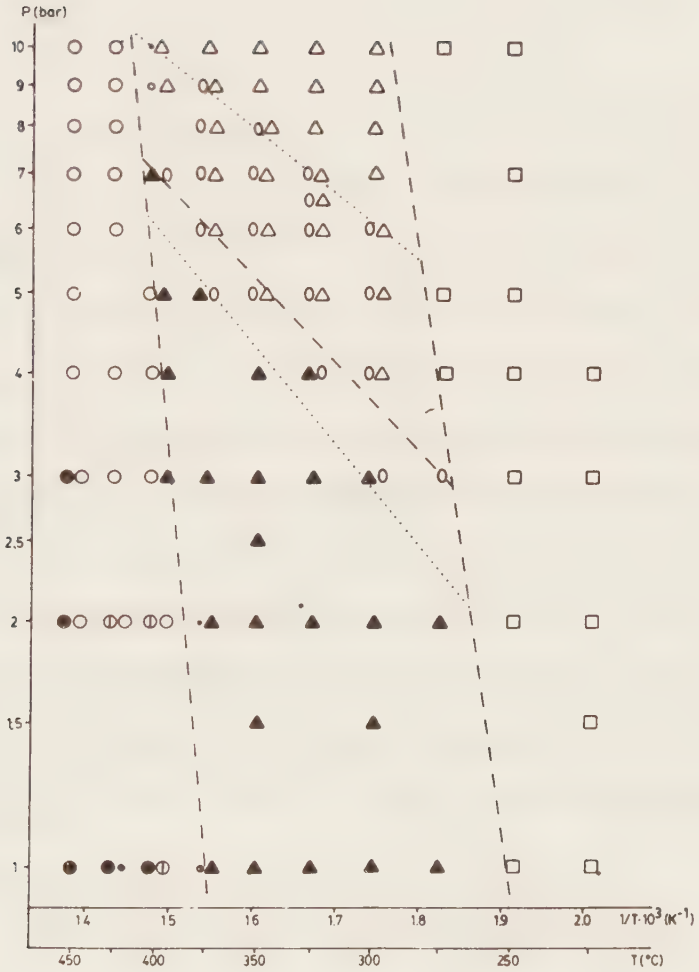


Abbildung 2.4.

Thermischer Abbau des γ -PtJ₄ im geschlossenen System

(Darstellung der Versuchsergebnisse in Form eines $\ln P - 1/T$ -Diagramms)

Für die heterogene Reaktion



kann das Massenwirkungsgesetz unter der Voraussetzung, daß beide Phasen unabhängig voneinander in reiner Form vorliegen, durch den Partialdruck des Jods beschrieben werden. Es handelt sich damit um ein univariantes System, in dem der Zersetzungsdruck des jeweiligen Jodids durch die Wahl der Temperatur eindeutig festgelegt ist. Für die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts sollte die Clausius-Clapeyronsche Gleichung gelten, d.h. für kleine Temperaturbereiche $\ln P$ annähernd eine lineare Funktion von $1/T$ sein. Voraussetzung dafür ist, daß ΔH innerhalb kleiner Temperaturintervalle als temperaturunabhängig angenommen werden kann.

Bei den vorliegenden Versuchsergebnissen erweist sich die Abschätzung von ΔH -Werten für die einzelnen Reaktionsschritte als äußerst problematisch, da meist mehrere Phasen nebeneinander auftraten. So war zum Beispiel $\text{PtJ}_{2,8}$ immer mit PtJ_3 und Pt_3J_8 verunreinigt, da sich die Gleichgewichte zwischen diesen Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung nicht rasch genug einstellten. Auch die Zersetzungsdruckkurve für PtJ_2 ist nicht mit hinreichender Genauigkeit zu gewinnen, da Platin und $\beta\text{-PtJ}_2$ nebeneinander beobachtet wurden. Entsprechende Aussagen sind auch für den Abbau $\text{Pt}_3\text{J}_8 \longrightarrow \beta\text{-PtJ}_2$ zu treffen.

Die versuchsweise Auswertung der in Abb. 2.4. eingezeichneten Kurven soll dies verdeutlichen. Ausgehend von den allgemeinen Gleichungen

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{R} \quad \text{und} \quad \ln P = A (1/T) + C$$

ergeben sich im Bereich niederer Drucke folgende Werte:

$\text{PtJ}_4 \longrightarrow \text{PtJ}_{2,67}(\text{Pt}_3\text{J}_8)$	$\text{PtJ}_{2,67}(\text{Pt}_3\text{J}_8) \longrightarrow \text{PtJ}_2$
A = - 15350 K	A = - 24650 K
C = 29,32	C = 38,05
$\Delta H = 30,5 \text{ kcal/Mol}$	$\Delta H = 49,0 \text{ kcal/Mol}$

Während die für den ersten thermischen Abbauschritt errechnete Reaktionsenthalpie - im Rahmen der Meßgenauigkeit - durchaus sinnvoll erscheint und in guter Übereinstimmung mit anderen Abschätzungen ¹⁷⁾ steht, erhält man für den zweiten Reaktionsschritt einen offensichtlich zu hohen Wert. Diese Abweichung von den erwarteten thermodynamischen Daten ist durch das gleichzeitige Auftreten von zwei Phasen (Pt_3J_8 und $\beta\text{-PtJ}_2$) bedingt, was eine eindeutige Festlegung der Zersetzungsdrukckurve und damit die Berechnung der Reaktionsenthalpie ΔH in diesem Bereich nicht zuläßt.

2.2.3. Thermische und thermogravimetrische Untersuchungen

2.2.3.1. Allgemeine Betrachtungen

Das Ergebnis einer Differentialthermoanalyse (DTA) wird von vielen Parametern beeinflusst, deren wichtigste sich in folgende Gruppen zusammenfassen lassen:

- Thermische Abhängigkeit, z.B. Anfangstemperaturen, Aufheizraten, Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit von Probenhalterung, Probe und Inertsubstanz
- Apparative Anordnung, d.h. Geometrie der Probenhalterung und der Thermoelemente
- Probenbeschaffenheit, z.B. Teilchengröße und Packungsdichte der Proben- substanz, verwendete Inertsubstanz

Reaktionsparameter, z.B. Konzentrationen an reagierenden bzw. nicht an der Reaktion beteiligten Substanzen, Wärmetönung stattfindender Reaktionen, Aktivierungsenergie, Reaktionsordnung.

Damit wird auch verständlich, weshalb ein Vergleich von Diagrammen, die an verschiedenen Geräten aufgenommen wurden, äußerst problematisch ist. Eine Standardisierung der Versuchsbedingungen, wie bei anderen Methoden üblich, ist im Fall der Differentialthermoanalyse sehr schwierig, da hier mögliche Standardbedingungen meist erheblich von den optimalen Versuchsbedingungen abweichen.

Zur Erleichterung der Interpretation von DTA-Kurven kann das thermische Verhalten einer Substanz zusätzlich durch thermogravimetrische Messungen (TG) überprüft werden. Die Untersuchungsbedingungen beider Methoden sind so unterschiedlich, daß derartige Experimente lange Zeit nur in getrennten, voneinander unabhängigen Apparaturen durchgeführt werden konnten. Bei der DTA verwendet man vorwiegend dichtgepackte Proben und mißt bei raschem Temperaturanstieg (10 - 15°/min) und kleinen Einwägen, um deutliche Effekte zu erzielen. Im Gegensatz dazu erhält man getrennte, gut auswertbare Stufen bei der Thermogravimetrie, wenn mit relativ großen Substanzmengen, die locker und in dünner Schicht angeordnet sind, gearbeitet wird. Die Messung der Temperatur erfolgt bei der DTA meist in der Probe bzw. in der Inertsubstanz selbst, bei der TG dagegen häufig im Ofen und ohne direkten Kontakt zur Probe. Eine Übereinstimmung der Ergebnisse von DTA- und TG-Untersuchungen ist deshalb in vielen Fällen nicht zu erreichen.

Eine Kombination beider Meßmethoden in einem Gerät erfordert zwar Kompromisse zwischen den unterschiedlichen optimalen Meßbedingungen, doch

ist damit die Möglichkeit eines direkten Vergleichs beider Untersuchungsverfahren gegeben. Derartige Simultanmessungen wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Durch die gleichzeitige Aufzeichnung differenzierter Gewichtskurven (DTG) konnte eine Auflösung des thermischen Abbaus der Platinjodide in einzelne Schritte erzielt werden.

2.2.3.2. Diskussion der Ergebnisse

Alle Untersuchungen wurden im Rahmen der apparativen Meßgenauigkeit unter gleichen Bedingungen durchgeführt (siehe auch 6.4.). Tabelle 2.2. enthält eine Zusammenstellung der beobachteten Abbautemperaturen, wobei für jeden Schritt Anfang (PA), Minimum (PM) und Ende (PE) des Peaks angegeben sind. Sind mehrere Temperaturen für das Peakminimum eingetragen, so bedeutet dies, daß infolge Überlagerung verschiedener Abbau-schritte die Kurve zwischenzeitlich nicht zur Basislinie zurückkehrte. Die unter "Kennzahl" angegebenen Zahlen sollen eine grobe Abschätzung der Reaktionsenthalpien ermöglichen. Dazu wurde die Peakfläche der DTA-Kurve nach der Methode von C.H.HORTE und J.WIEGMANN ³⁵⁾ und G.ADAM, F.H.MÜLLER ³⁶⁾ ausgewertet und mit der Einwaage und dem Spannungsgradienten bei der jeweiligen Peaktemperatur korreliert.

	DTA			DTG			Kennzahl
	PA (°C)	PM (°C)	PE (°C)	PA (°C)	PM (°C)	PE (°C)	
α -PtJ ₂	288	365	378	257	368	405	920
β -PtJ ₂	281	369	405	260	372	415	818
Pt ₃ J ₈	254	327	354	221	330	401	751
		344			344		
PtJ ₃	245	334	365	237	338	375	440
		356				358	670
α -PtJ ₄	229	287	359	216	290	373	415
		322			325		379
		346			348		462
γ -PtJ ₄	218	254	365	158	258	395	257
		319			319		
		349			352		

Tabelle 2.2.

Temperaturen beim thermischen Abbau von Platinjodiden

Abkürzungen:

PA : Beginn des Abbaupeaks

PM : Peakminimum

PE : Ende des Abbaupeaks

Kennzahl =
$$\frac{\text{Peakhöhe [cm]} \cdot \text{Halbwertsbreite [cm]}}{\text{Probengewicht [mg]} \cdot \text{Spannungsgradient bei PM} \pm 5^\circ\text{C [mV]}}$$

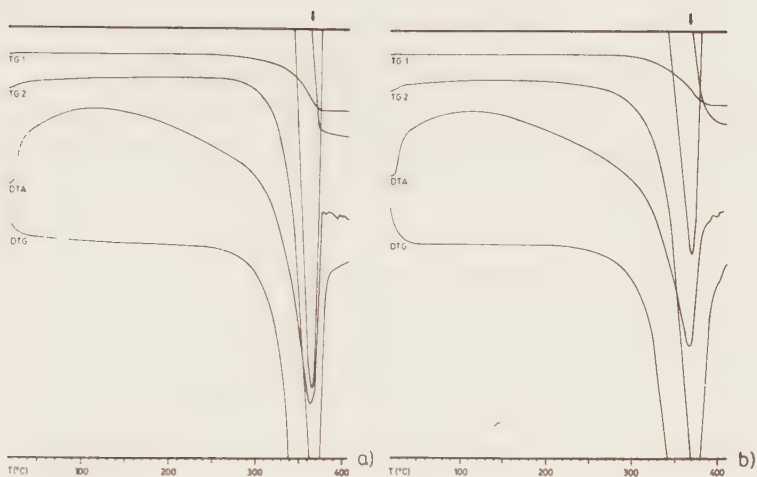


Abbildung 2.5.

Abbaudiagramme von α -PtJ₂(a) und β -PtJ₂(b)

Beschreibung der Abbaudiagramme von α -PtJ₂ und β -PtJ₂:

Beide Modifikationen des Platin(II)-jodids wurden in einem Schritt direkt zu elementarem Platin abgebaut. Die Jodabgabe begann in beiden Fällen bei etwa 260°C und war bei 410°C beendet. Auch die Temperaturen der Peakminima stimmten bei DTA- und DTG-Kurven überein. Die Auswertung der TG-Kurve ergab für α -PtJ₂ einen Platingehalt von 43,2% (theoretisch 43,4%), während für β -PtJ₂ ein zu hoher Platinanteil von 44,8% erhalten wurde, der einem PtJ_{1,88} entsprach. Da das untersuchte Präparat aus thermischen Abbaubersuchen im geschlossenen System stammte, war die Abweichung von der Formel PtJ₂ durch Verunreinigungen mit elementarem Platin zu erklären. Bei einem Vergleich der Peakflächen, der zunächst für α -PtJ₂ als thermodynamisch eindeutig stabilere Verbindung sprach, mußte berücksich-

tigt werden, daß beim β - PtJ_2 eine geringere Menge Jod freigesetzt wurde. Bezogen auf eine stöchiometrische Zusammensetzung PtJ_2 erhielt man für die relative Peakfläche der monoklinen Modifikation des Platin(II)-jodids einen Wert von 870, der auf nur geringe Unterschiede der Bildungsenthalpien beider Verbindungen schließen ließ.

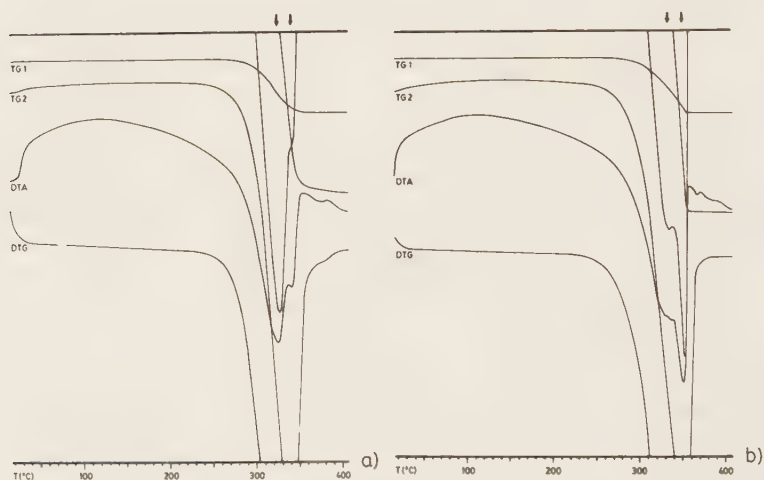


Abbildung 2.6.

Abbaudiagramme von Pt_3J_8 (a) und PtJ_3 (b)

Beschreibung der Abbaudiagramme von Pt_3J_8 und PtJ_3 :

Der thermische Abbau des Pt_3J_8 verlief in zwei, sich überlagernden Schritten. Die Zersetzung begann bei etwa 250°C und nach Durchlaufen zweier Minima (327° und 344°C) erreichte die DTA-Kurve bei 365°C wieder die Basislinie. Auffällig dabei war der relativ stark endotherme erste Abbauschritt, zu dessen Deutung ein Vergleich mit den

Ergebnissen des Abbaus im geschlossenen System herangezogen werden sollte. Dort zeigte sich, daß bereits bei Joddrukken von 1 bar beim Übergang $\text{Pt}_3\text{J}_8 \longrightarrow \beta\text{-PtJ}_2$ elementares Platin auftrat. Extrapolierte man nun auf Drucke < 1 bar, wie sie bei den gegebenen Versuchsbedingungen vorlagen, so war ein direkter Zerfall von Pt_3J_8 in Platin und Jod durchaus denkbar. Andererseits deutete der kleinere zweite Abbauschritt auf die intermediäre Ausbildung eines Platinjodids PtJ_x als Zwischenstufe hin. Nach den bisherigen Erkenntnissen konnte es sich dabei nur um $\beta\text{-PtJ}_2$ handeln, dessen Entstehen durch den, beim Zerfall des Pt_3J_8 lokal auftretenden erhöhten Joddampfdruck erklärt werden konnte. Gestützt wurde diese Annahme durch die Auswertung der TG/DTG-Kurven. Während aus der Gewichtskurve selbst keinerlei Zwischenstufen erkennbar waren, zeigte sich in der DTG-Kurve eine schwache Schulter bei 344°C . Die Reproduktion dieser Schulter auf die TG-Kurve ergab als Abbauprodukt ein $\text{PtJ}_{1,0}$, doch darf dies aufgrund des Vorliegens eines Gemisches aus PtJ_2 und Pt nicht überinterpretiert werden. Eine Unterbrechung des Abbaus, um eventuell auftretende Zwischenphasen röntgenographischen Untersuchungen zugänglich zu machen, war, wie aus dem Kurvenverlauf eindeutig hervorgeht, nicht möglich. Der gefundene Platingehalt für Pt_3J_8 betrug 36,9% (theoretisch 36,6%).

Das Abbaudiagramm des PtJ_3 unterschied sich deutlich von dem des Pt_3J_8 . Zwar lagen Abbaubeginn (245°C), Peakminima (334°C und 356°C) und Reaktionsende (370°C) in vergleichbaren Temperaturbereichen, doch wichen die Intensitäten der jeweiligen Abbauschritte erheblich voneinander ab. Ein Vergleich mit den Untersuchungen im geschlossenen System war nur bedingt möglich, da dort PtJ_3 nur bei hohen Joddampfdrücken existierte, doch ließ sich vermuten, daß ein direkter Zerfall von PtJ_3 in die Elemente auszuschließen war. Den Abbau über eine definierte

Zwischenstufe bestätigt auch das Vorliegen eines zweiten Peaks der DTG-Kurve. Eine exakte quantitative Auswertung war, aufgrund der Überlagerung beider Abbauschritte nicht durchführbar, doch ließ sich aus relativer DTA-Peakfläche und TG/DTG-Kurven ein $\text{PtJ}_{1,6-1,8}$ als Zwischenstufe ableiten. Für PtJ_3 ergab sich ein Platingehalt von 33,9%, der mit dem berechneten Wert übereinstimmte.

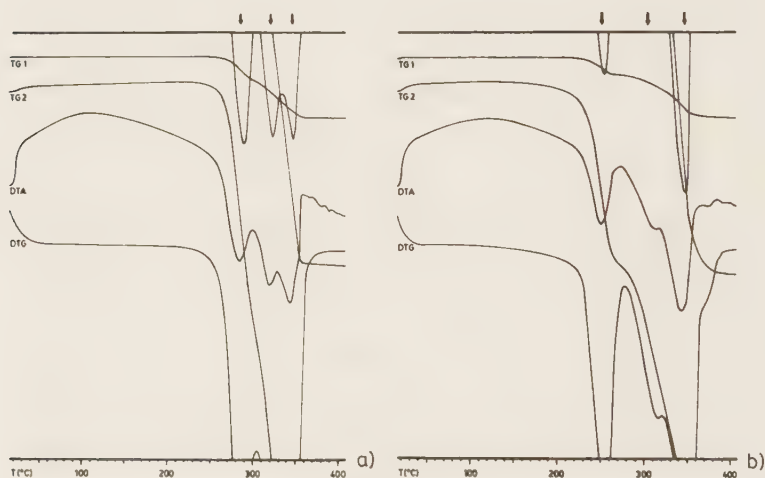


Abbildung 2.7

Abbaudiagramme von $\alpha\text{-PtJ}_4$ (a) und $\gamma\text{-PtJ}_4$ (b)

Beschreibung der Abbaudiagramme von $\alpha\text{-PtJ}_4$ und $\gamma\text{-PtJ}_4$:

Beide Platintetrajodide zeigen trotz gleicher Stöchiometrie (gefundener Platingehalt: jeweils 27,7% - theoretisch 27,7%) unterschiedliches Abbauverhalten. (siehe Tabelle 2.2.). Um sicherzugehen, daß es sich dabei nicht nur um ein Problem des Verteilungsgrades beider

Modifikationen handelte, wurde zusätzlich ein Gemisch aus gleichen Teilen α - und γ -PtJ₄ bei identischen Reaktionsbedingungen abgebaut. Dabei traten die beiden ersten endothermen Peaks deutlich getrennt auf, und die Ausbildung von Schultern in der DTA-Kurve zeigte, daß auch die weiteren Abbauschritte temperaturversetzt erfolgten. Ein Abbau auf verschiedenen Wegen konnte damit als gesichert gelten. Einen weiteren Hinweis auf das unterschiedliche thermische Verhalten lieferten TG- und DTG-Untersuchungen. Aus der TG-Kurve ließen sich beim α -PtJ₄ keine Zwischenstufen ableiten, doch zeigte die DTG deutlich einen Abbau in drei getrennten Schritten. Der Jodgehalt der Abbauprodukte ließ sich nur abschätzen und dürfte bei PtJ_{2,6} für den ersten und PtJ_{1,6} für den zweiten Zerfallsschritt liegen. Die Auswertung der relativen Peakflächen der DTA (415 - 379 - 462) stimmte mit den jeweils freigesetzten Jodmengen in erster Näherung überein.

Auch beim γ -PtJ₄ war ein Zusammenhang zwischen DTA- und TG/DTG-Kurven offensichtlich. Dem deutlich abgesetzten ersten endothermen Abbauschritt entsprach eine gut ausgebildete Wendetangente in der TG-Kurve. PtJ_{2,9} dürfte die stöchiometrische Zusammensetzung des ersten Abbauproduktes sein. Beim weiteren Erhitzen fiel die TG-Kurve gleichmäßig ab, und selbst in der DTG-Aufzeichnung war der zweite Abbauschritt (PtJ_{2,9} $\longrightarrow$ PtJ_{2,0}) nur als schwacher Peak zu erkennen, da er, genau wie bei der DTA deutlich vom letzten Zerfallsschritt überlagert wurde.

Detailliertere Aussagen über die Zusammensetzung der einzelnen Abbauprodukte müßten mit Hilfe einer Hochtemperaturguinierkamera möglich sein, doch stand ein derartiges Gerät während dieser Arbeit nicht zur Verfügung.

Wie schwierig sich der Vergleich von Meßergebnissen verschiedener Autoren gestalten kann, läßt sich am Beispiel des γ -PtJ₄ aufzeigen, das

von W.WEIGL ¹⁶⁾ ebenfalls mit thermoanalytischen und thermogravimetrischen Methoden untersucht wurde. Abb. 2.8. zeigt eine Gegenüberstellung der beiden Abbaudiagramme; in Tabelle 2.3. sind einige wichtige Versuchsparameter und Meßergebnisse zusammengestellt.

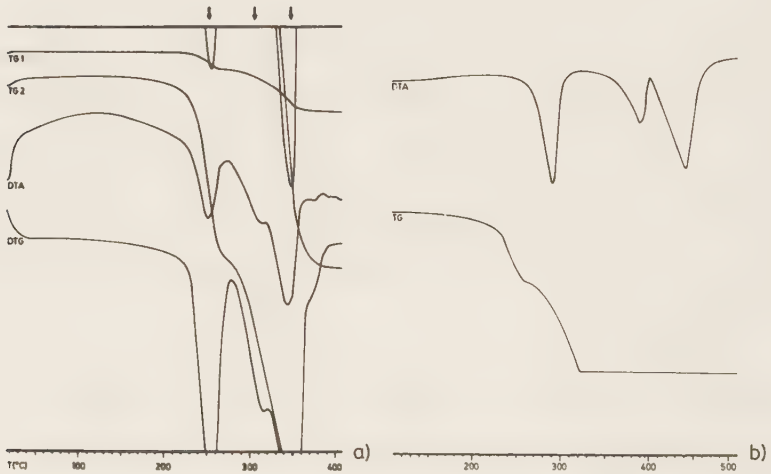


Abbildung 2.8.

Abbaudiagramme des $\gamma\text{-PtJ}_4$ nach (a) eigenen Untersuchungen
(b) W.WEIGL

	eigene Untersuchungen	Untersuchungen von W.WEIGL ¹⁶⁾
<u>DTA</u>		
Gerät	STA 429 (NETZSCH)	DTA 900 (DU PONT)
Aufheizrate	2°C/min	10°C/min
Atmosphäre	N ₂ (dynamisch)	Luft
Probenmenge	ca. 25 mg	ca. 5 mg
Probenanordnung	Probe in einem Pt- Becher, der auf Thermoelement aufge- steckt ist	Probe in Glasrohr, Thermoelement in direktem Kontakt mit der Probe
Referenzsubstanz	Al ₂ O ₃	Glasperlen
<u>TG</u>		
Gerät	STA 429 (NETZSCH)	TGA 950 (DU PONT)
Aufheizrate	2°C/min	2 - 5°C/min
Atmosphäre	N ₂ (dynamisch)	N ₂ (dynamisch)
<u>Meßdaten</u>	DTA: drei Peaks (300 - 380 - 430°C) TG: eine Zwischen- stufe der Zusammen- setzung PtJ _{2,9} DTG: insgesamt drei Abbaustufen	DTA: drei Peaks (287 - 322 - 346°C) TG: eine Zwischen- stufe der Zusammen- setzung PtJ _{2,67} DTG: ---

Tabelle 2.3.

Vergleich der Abbaudiagramme des γ -PtJ₄

Während die TG-Kurven noch recht gut übereinstimmten, zeigten sich bei der Betrachtung der DTA-Kurven doch erhebliche Unterschiede. So lagen die Temperaturen der Peakminima etwa 10°C, 60°C bzw. 75°C auseinander, was sich nicht mehr allein mit unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten begründen ließ. Die eigentliche Erklärung lag im System der Probenhalterung. Bei W.WEIGL wurde in engen Glasröhrchen gearbeitet, die durch das eingebrachte Thermoelement nahezu verschlossen waren. Das beim ersten Abbauschritt freigesetzte Jod konnte nicht entweichen und es entstand lokal ein nicht unbedeutender Joddampfdruck. Dadurch wurden einzelne Abbaustufen stabilisiert -vergl. Abschnitt 2.2.2.- und man erhielt in der DTA-Kurve sauber getrennte Peaks, deren Minima zu höheren Temperaturen hin verschoben waren. Der thermische Abbau wurde also in einer Apparatur durchgeführt, deren Versuchsbedingungen etwa zwischen denen des Abbaus im offenen und im geschlossenen System lagen, wie eine Auswertung der experimentellen Ergebnisse bestätigte.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten erstmals verschiedene Platinjodide bei konstanten Versuchsparametern und simultaner Aufzeichnung von DTA-, TG- und DTG-Kurven vermessen werden. Damit war eine Möglichkeit gegeben, versuchsweise thermodynamische Daten einzelner Platin-Jod-Verbindungen abzuschätzen, da bekanntlich die Fläche (A) zwischen Basislinie und DTA-Kurve in erster Näherung proportional der Reaktionsenthalpie ΔH ist: $\Delta H = K \cdot A$. Der Proportionalitätsfaktor K wird am einfachsten bestimmt, indem man DTA-Diagramme von verschiedenen Substanzen mit bekannten Reaktionsenthalpien und unterschiedlichen Reaktionstemperaturen aufnimmt. In der Praxis zeigt sich, daß bei Reaktionen, die unter Gasentwicklung ablaufen (Dehydratisierungen, Decarboxylierungen, etc.) eine erhebliche Streuung der entsprechenden Meßwerte auftritt. Dies läßt sich auf apparative Effekte zurückführen, da

hier Reaktionsatmosphäre (Schutzgas), Strömungsgeschwindigkeiten, Wärmetransport, Ableitung des gasförmigen Zersetzungsproduktes u.ä. entscheidenden Einfluß auf die experimentellen Ergebnisse nehmen. Reproduzierbare Kurven ergeben sich dagegen bei Reaktionen ohne Zersetzung, z.B. bei Schmelzen, Modifikationsänderungen, etc.. Eine auf diese Weise ermittelte Eichkurve ist in Abb. 2.9. dargestellt. Die Peakflächen wurden dabei nach dem in Abschnitt 2.2.3.2. angegebenen Verfahren bestimmt; die thermodynamischen Werte der entsprechenden Verbindungen sind in Tabelle 2.4. zusammengefaßt.

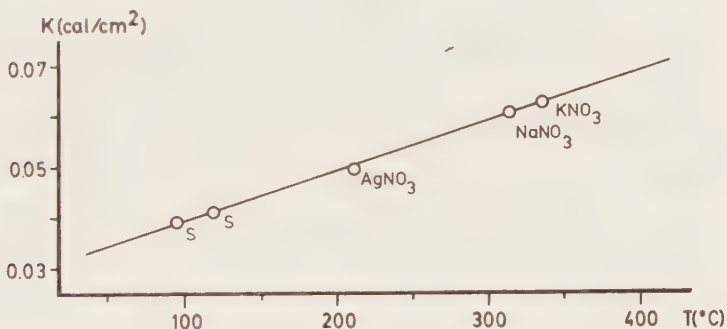


Abbildung 2.9.

Eichkurve zur quantitativen Auswertung von DTA-Diagrammen

Substanz	Art der Umwandlung	Temperatur (°C)	Umwandlungswärme (cal/g)
S	$\alpha \longrightarrow \beta$	95	2,74
S	Schmelze	119	9,14
AgNO ₃	Schmelze	212	16,70
KClO ₄	rh. $\longrightarrow$ kub.	300	23,75
NaNO ₃	Schmelze	314	45,30
KNO ₃	Schmelze	337	25,32

Tabelle 2.4.

Substanzen zur kalorischen Eichung nach I.BARSHAD 58)

Für die untersuchten Platinjodide konnten bezüglich der allgemeinen Gleichung



folgende Daten ermittelt werden:

$\alpha\text{-PtJ}_2$: 28,1 kcal/Mol

$\beta\text{-PtJ}_2$: 26,6 kcal/Mol

$\text{PtJ}_{2,67}$: $25,2 + 8,3 = 33,5$ kcal/Mol

PtJ_3 : $18,9 + 21,5 = 40,4$ kcal/Mol

$\alpha\text{-PtJ}_4$: $16,9 + 16,5 + 21,1 = 54,5$ kcal/Mol

$\gamma\text{-PtJ}_4$: $9,8 + 8,7 + 22,8 = 41,3$ kcal/Mol

Da es sich beim thermischen Abbau der Platinjodide um Zersetzungsreaktionen handelt, können diese Werte aus den oben angegebenen Gründen nicht als Absolutbeträge verstanden werden. Dennoch lassen sich daraus einige wichtige Folgerungen ableiten.

1. In Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden besitzen beide Modifikationen des Platin(II)-jodids annähernd gleiche Bildungsenthalpien. α -PtJ₂ erweist sich dabei als die geringfügig stabilere Verbindung (Differenz der Bildungsenthalpien ca. 2 kcal/Mol).
2. α -PtJ₄ und γ -PtJ₄ unterscheiden sich in ihren Bildungsenthalpien um rund 10 kcal/Mol. Entsprechend beginnt die thermische Zersetzung des γ -PtJ₄ bereits 30°C früher als die des α -PtJ₄. Dieses Ergebnis überrascht, wenn man berücksichtigt, daß beide Modifikationen des Platintetrajodids die gleichen Bausteine $\frac{1}{\infty}[\text{PtJ}_{2\frac{1}{2}}]_{4/2}$ enthalten. Allerdings ist die Packung der Jodatome im α -PtJ₄ deutlich dichter. Da bei einer Strukturumwandlung die unendlichen Oktaederketten vollständig neu orientiert werden müßten - gleichbedeutend mit einem erheblichen Ortswechsel aller Atome - wird verständlich, daß die spontane, thermische Umwandlung $\gamma\text{-PtJ}_4 \longrightarrow \alpha\text{-PtJ}_4$ bisher noch nicht beobachtet wurde und $\gamma\text{-PtJ}_4$ bei Wärmezufuhr direkt Jod abgibt.
3. Der geringe Unterschied der Bildungsenthalpien von PtJ₂ und Pt₃J₈ erklärt, daß beim thermischen Abbau im Bereich niedriger Joddrucke die Entstehung von PtJ₂ kaum zu beobachten ist. Aus ähnlichen Gründen kann in diesen Druckbereichen PtJ₃ nicht gebildet werden; hier existiert als einziges stabiles Zwischenprodukt Pt₃J₈.

Das Auftreten von Phasengemischen bei den Untersuchungen im geschlossenen System und die nicht beobachtbaren Modifikationsänderungen

$\alpha\text{-PtJ}_2/\beta\text{-PtJ}_2$ und $\alpha\text{-PtJ}_4/\gamma\text{-PtJ}_4$ zeigen jedoch, daß kinetische Gründe bei der Ausbildung dieser Verbindungen eine erhebliche Rolle spielen.

2.3. Diskussion der Phasen im " β -PtJ₄"

Neben den bereits erwähnten α - und γ -Modifikationen des Platin(IV)-jodids wurde bereits von B.HOLLE¹⁵⁾ ein β -PtJ₄ beschrieben, das durch Umsetzung von wäßriger H₂PtCl₆-Lösung mit 0,5n HJ bei Raumtemperatur erhalten wurde. Das Röntgenpulverdiagramm dieser Verbindung zeigte wenige, sehr diffuse Linien, die sich kubisch ($a_0 = 560\text{pm}$) indizieren ließen. Bei den Versuchen, β -PtJ₄ nach dieser Methode darzustellen, konnte beobachtet werden, daß bereits geringfügige Änderungen der Versuchsbedingungen zur Ausbildung verschiedener Phasen (I, II und III) führten. So erhielt man, je nach Menge der zugegebenen Jodwasserstoffsäure, Präparate, bei denen sich zwar Koinzidenz aller intensitätsstarken Linien zeigte, doch waren jeweils auch Beugungslinien vorhanden, die eine eindeutige Unterscheidung der einzelnen Substanzen ermöglichten.

Auch im chemischen Verhalten zeigten sich Unterschiede. Während die Phasen I und II, für die eine chemische Zusammensetzung von PtJ_{3,64} bzw. PtJ_{3,8} bestimmt wurde, bei Standardbedingungen stabil waren, sank der Jodgehalt der Phase III von 72,0% ($\approx$ PtJ_{3,95}) bereits bei Raumtemperatur kontinuierlich ab, bis nach mehreren Tagen ein Grenzwert von PtJ_{3,45} erreicht war. Damit wurde festgestellt, daß ein auf diese Weise dargestelltes Platintetrajodid nicht beständig war und sich unter Abgabe von Jod in relativ stabile, nicht stöchiometrisch zusammengesetzte Zwischenstufen umwandelte. Ein Vergleich der Röntgendichte ($d_{r\ddot{o}} = 6,69 \text{ g/cm}^3$ für ein Molekül pro Elementarzelle) und der pyknometrisch gefundenen ($d_{pyk} = 6,06 \text{ g/cm}^3$, entsprechend einem PtJ_{3,64}¹⁶⁾) steht in Übereinstimmung mit dieser Beobachtung.

Trotz aller Unterschiede mußte diesen Verbindungen ein gemeinsames Strukturprinzip zugrunde liegen, wie sich aus der großen Ähnlichkeit

der Pulverdaten unschwer erkennen ließ. Berücksichtigte man die bei Platin-Jod-Verbindungen gefundenen Werte für Pt - J - und J - J-Abstände von 260 - 280 pm respektive 330 - 390 pm, so ergaben sich für eine kubisch-primitive Elementarzelle der Kantenlänge 560 pm folgende Anordnungsmöglichkeiten für ein Platintetrajodid (Abbildung 2.10.).

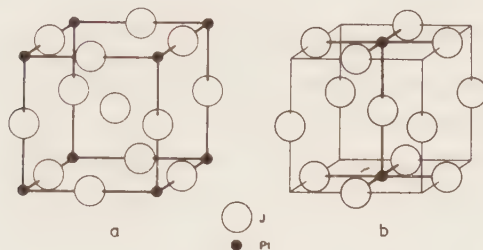


Abbildung 2.10.

Perowskit-analoger Strukturaufbau beim " β -PtJ₄"

Die in Abbildung 2.10.a gezeigte Struktur leitet sich vom Perowskit-typ ab. Dabei wird jedes Platin oktaedrisch von 6 Jod umgeben. Ein Jodatom liegt isoliert in der Mitte der Elementarzelle, so daß man auch von einer Jodeinlagerung in ein ReO₃-analog strukturiertes PtJ₃ sprechen könnte. Wie aus Abbildung 2.10.b ersichtlich, kann die gleiche Anordnung durch Translationen um $1/2 \ 1/2 \ 0$, $1/2 \ 0 \ 1/2$ und $0 \ 1/2 \ 1/2$ erhalten werden. Dieser Verschiebung des Ursprungs der Zelle entspricht eine statistische Verteilung der Platin- und der eingelagerten Jodatome innerhalb der Kristallite auf die Positionen einer NaCl-Anordnung.

Mit Hilfe dieses Modells können die bei der Untersuchung des " β -PtJ₄" beobachteten Phänomene weitgehend erklärt werden.

1. Die Jodatome ohne direkte Bindung an das Platin können bei Kontakt mit Lösungsmitteln oder auch in die Gasphase leicht in Form elementaren Jods, abgegeben werden.
2. Die statistische Verteilung kann niemals so verstanden werden, daß Koordinationsstellen am Platin unbesetzt bleiben oder mehrere Platin- bzw. ungebundene Jodatome benachbart sind. Innerhalb der Kristallite muß rasch eine Neuordnung eintreten. Entsprechend der hohen Symmetrie der Ausgangszelle ($P m\bar{3}m$) sind dabei verschiedene Möglichkeiten denkbar. Bei einer Vergrößerung der Elementarzelle unter Erhaltung der Symmetrie könnte im ersten Schritt eine kubische Zelle mit doppelter Gitterkonstante gebildet werden. Nach Ordnung der Platinlagen bzw. der durch Jodabgabe entstandenen Lücken, ist die Ausbildung einer flächen- bzw. innenzentrierten Anordnung besonders begünstigt. In Obereinstimmung damit wird für die Phase I eine kubisch-flächenzentrierte Zelle mit der Abmessung $a_0 = 1120 \text{ pm}$ gefunden. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen sind weitere Ordnungsvarianten, z.B. mit tetragonaler oder trigonaler Metrik plausibel. Auf diese Weise sind die Gitterkonstanten der Phase II ($a_0 = 796 \text{ pm}$, $c_0 = 1125 \text{ pm}$) und III ($a_0 = 796 \text{ pm}$, $c_0 = 2241 \text{ pm}$) zu erklären. Dabei können Strukturen mit relativ großen Gitterkonstanten entstehen, zeigt doch das Beispiel des $\gamma\text{-PtJ}_4$, für dessen Elementarzelle die Kantenlängen $a_0 = 676.9 \text{ pm}$ und $c_0 = 3109.5 \text{ pm}$ ³⁰⁾ ermittelt wurden, daß derartig langgestreckte Baueinheiten im Fall der Platinjodide nicht ungewöhnlich sind.
3. Im Normalfall entsteht " $\beta\text{-PtJ}_4$ " bei der Umsetzung von Chloroplatinaten(IV) mit HJ. Hierbei tritt eine schnelle Fällung ein, so daß die entstehenden Kristallite außerordentlich klein sein müssen.

Daher sind auch bei röntgenographischen Untersuchungen praktisch keine Beugungslinien zu beobachten. Erst beim Erwärmen oder beim längeren Stehen in der Lösung tritt langsame Rekristallisation ein, doch sind gewöhnlich auch Pulverdiagramme dieser Proben noch nicht auswertbar. Arbeitet man dagegen bei leicht erhöhten HJ-Konzentrationen, so wird die Neuordnung der Kristallite beschleunigt und entsprechend erhält man scharfe Beugungslinien auf den Röntgenfilmen. Wird anstelle von Jodwasserstoffsäure Kaliumjodid verwendet, so kann, in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von W.WEIGL¹⁶⁾ die Bildung von $\gamma\text{-PtJ}_4$ beobachtet werden. Diese Umwandlung in die stabilere γ -Modifikation findet auch bei Temperversuchen in geschlossenen Ampullen bei Joddrucken von 1 - 2 bar statt.

Abschließend soll noch darauf hingewiesen werden, daß dieses vom Perowskit abgeleitete Strukturprinzip bei Platin-Jod-Verbindungen offensichtlich weit verbreitet ist, da auch bei der Phase $\text{PtJ}_{2,8}$, die durch thermischen Abbau von $\gamma\text{-PtJ}_4$ im geschlossenen System erhalten wurde, das Röntgenpulverdiagramm in allen intensitätsstarken Beugungslinien mit denen der oben beschriebenen Verbindungen übereinstimmt. (Abbildung 2.11. und Tabelle 7.11.).

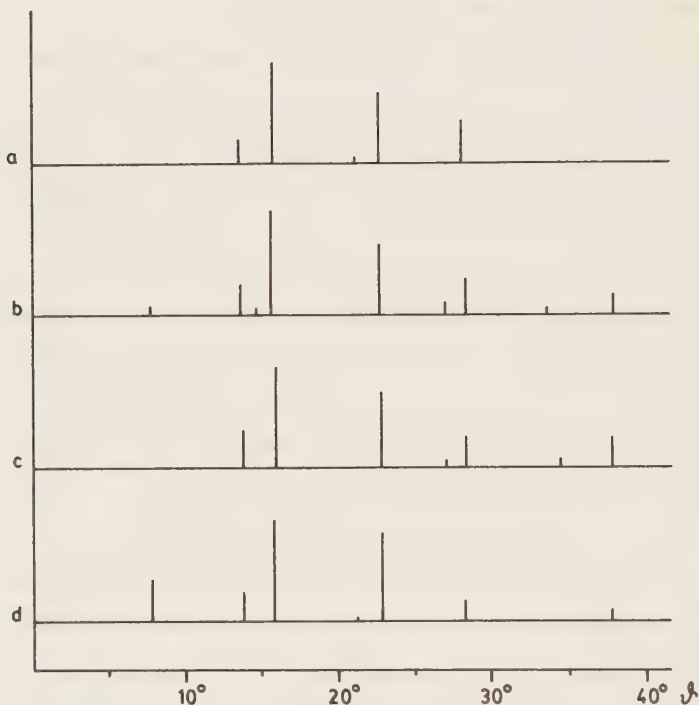


Abbildung 2.11.

Strichdiagramme der Guinieraufnahmen von

(a) $\text{PtJ}_{3,95}$ - (b) $\text{PtJ}_{3,8}$ - (c) $\text{PtJ}_{3,64}$ - (d) $\text{PtJ}_{2,8}$

Die Tendenz des primär gebildeten PtJ_4 , sich durch Jodabgabe zu stabilisieren, konnte auch durch thermische und thermogravimetrische Untersuchungen gezeigt werden. Während $\text{PtJ}_{3,95}$ bereits bei Raumtemperatur Jod abgab, waren die Phasen $\text{PtJ}_{3,8}$ und $\text{PtJ}_{3,64}$ unter diesen Bedingungen noch stabil. Im Gegensatz zu α - und γ - PtJ_4 setzte ein merklicher Gewichtsverlust hier aber bereits oberhalb 70°C ein. Bei etwa 106°C trat in der TG-Kurve stets ein erstes Plateau auf.

Bis rund 300°C wurde dann langsam und kontinuierlich Jod abgegeben, bis eine deutlich ausgebildete weitere Zwischenstufe erreicht war, deren stöchiometrische Zusammensetzung zwischen PtJ_3 und Pt_3J_8 lag. Oberhalb 310°C fiel die TG-Kurve steil ab und anhand von DTA- und DTG-Messungen ließ sich zeigen, daß dieser letzte Abbau in zwei sich überlagernden Schritten vor sich ging. Der ungewöhnlich langsame Gewichtsverlust zwischen 110°C und 300°C deutet darauf hin, daß im Gebiet $\text{PtJ}_4 \dots \text{PtJ}_{2.67}$ noch weitere Phasen existieren, die sich wahrscheinlich auf das oben aufgezeigte Strukturprinzip zurückführen lassen. Alle diese Verbindungen unterscheiden sich nur durch Anzahl (→ Stöchiometrie) und Verteilung (→ Symmetrie) der durch Abgabe von Jod entstandenen Lücken.

3. Reaktionen im System Platin - Jod - Lewis-Basen

3.1. Einleitung

Komplexe der Platinmetalle, die neben Halogenen noch Lewis-Basen als Liganden enthalten, sind in der Literatur in großer Zahl beschrieben. Dabei handelt es sich vorwiegend um Chloro- und Bromokomplexe, während die entsprechenden Jodokomplexe entweder unbekannt sind oder nur auf dem Weg des Halogenaustausches über die Chlor- und Bromverbindungen dargestellt werden können. Da es in letzter Zeit gelungen ist, analytisch reine Platinjodide im präparativen Maßstab zu gewinnen (siehe auch Abschnitt 2.2.), war nun die Möglichkeit gegeben, deren direkte Umsetzung mit Lewis-Basen zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten dabei als Elektronendonatormoleküle Ammoniak und Pyridin als einfachste Vertreter der Ammine bzw. der aromatischen, heterozyklischen Stickstoffliganden dienen. Die bisher bekannten Komplexe der Platinjodide mit NH_3 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ sind in Tabelle 3.1. zusammengestellt.

Verbindung	Strukturvorschlag	Eigenschaften	Röntgen- daten	Literatur
$\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	orangefarben gelblich-weiß	- - -	37, 38, 39, 40
$\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2$	dunkelbraun gelblich-weiß	- - -	38, 40
$\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Blättchen mit Perlmuttglanz	- - -	42, 43 44

Verbin- dung	Strukturvor- schlag	Eigenschaf- ten	Röntgen- daten	Literatur
$\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtJ}_4]$	grüne Kristalle	P 4/mnc a = 975 pm c = 690 pm	45
$\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{cis}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2]$	gelbe feine Mikrokri- stalle	- - -	46
$\text{PtJ}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	$[\text{PtJ}_2(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2$	violette Prismen	- - -	47
$\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_4]$	schwarzes amorphes Pulver	- - -	46, 48
$\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{py}$	$[\text{Pt}(\text{py})_4\text{J}_2]$	kleine Kristalle	- - -	41, 49 50, 51
$\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$	$\text{cis}[\text{Pt}(\text{py})_2\text{J}_2]$	gelbes Pulver aus CHCl_3 hexa- gonale Nadeln	- - -	50, 51
	$\text{trans}[\text{Ptpy}_2\text{J}_2]$	hellgelbes Pulver, aus CHCl_3 mikro- skop. Prismen	- - -	50, 51

Tabelle 3.1.

Bisher bekannte Verbindungen der Platinjodide mit NH_3 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

Der Schwerpunkt der durchgeführten Untersuchungen lag zunächst im Reaktionsverhalten des PtJ_3 mit Lewis-Basen. Da vermutet wird, daß PtJ_3 nicht isomorph zu PtCl_3 und PtBr_3 ist, die aus $\text{PtX}_2 \cdot \text{PtX}_4$ -Einheiten aufgebaut sind, erschienen diese Umsetzungen besonders interessant. Je nachdem ob PtJ_3 Platin in der formalen Oxidationsstufe

+3 enthält oder aus Pt(II)- und Pt(IV)-Baugruppen besteht, sind für die zu erwartenden Reaktionsprodukte mehrere Möglichkeiten diskutierbar.

1. Bei einer Disproportionierung des Pt(III) in Pt(II) und Pt(IV) kommen die für diese Oxidationsstufen bisher gefundenen Strukturprinzipien in Betracht.
- 1.1. Die überwiegende Zahl der Platin(II)-Verbindungen ist vierfach koordiniert; die Liganden sind dabei ausnahmslos quadratisch-planar angeordnet. Die Ausbildung von Komplexen mit Koordinationszahlen 5 und 6 ist nur möglich, wenn als Liganden außerordentlich starke π -Akzeptoren fungieren. Eine trigonal-bipyramidale $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ ⁵²⁾- oder verzerrt oktaedrische Umgebung $[\text{Pt}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{53)}$ - ist für die vorliegenden Reaktionen also nicht zu erwarten. Dagegen sind Oligomere, wie sie beim PtCl_2 ²²⁾ vorkommen nicht auszuschließen. Hierzu gehören auch Columnarstrukturen wie z.B. im $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtJ}_4]^{45)}$, eine dem Magnusschen Salz analoge Verbindung (Abb. 3.1.).
- 1.2. Alle bisher bekannten Verbindungen und Komplexe, die Platin(IV) enthalten, besitzen eine oktaedrische oder schwach verzerrt oktaedrische Anordnung der Liganden um das Metallatom.
2. Eine weitere Strukturmöglichkeit stellen die in der Literatur mehrfach beschriebenen "Komplexe mit gemischter Wertigkeit" dar. Wie in Abbildung 3.2. am Beispiel des $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_3$ ^{54,55)} dargestellt, liegen hier Ketten vor, die sich aus alternierend quadratisch-planar koordinierten Pt(II)-Komplexen und oktaedrisch umgebenen Pt(IV)-Komplexen zusammensetzen. Die Verknüpfung erfolgt über die trans-ständigen Br^- -Ionen der Pt(IV)-Einheiten.

3. Bei einem Platin(III) enthaltenden Komplex $\text{PtJ}_3 \cdot n\text{L}$ wäre auch eine oktaedrische Koordination aus den drei Jodatomen und weiteren Liganden denkbar.

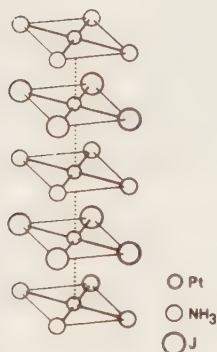


Abbildung 3.1.

Bauprinzip des $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtJ}_4]$

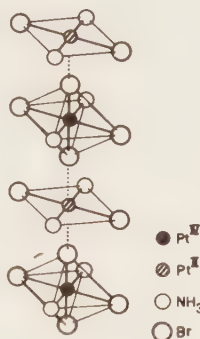


Abbildung 3.2.

Bauprinzip des $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_3$

3.2. Reaktionen von Platinjodiden mit Ammoniak

3.2.1. Reaktionen von PtJ_3 mit Ammoniak

3.2.1.1. Versuchsanordnung

Bei den Versuchen wurden als Reaktanden hydrothermal hergestelltes PtJ_3 und wäßrige Ammoniaklösungen verwendet. In einer Reihe von Vorversuchen sollte zunächst der Einfluß verschiedener Parameter (NH_3 -Konzentration, PtJ_3 -Einwaage und Verteilungsgrad des PtJ_3) auf den Reaktions-

ablauf untersucht werden. Als dominierend erwies sich dabei die Abhängigkeit von der Konzentration der eingesetzten Ammoniaklösung. Verwendete man, bei sonst konstanten Versuchsbedingungen, eine 25% NH_3 -Lösung, so färbte sich der Bodenkörper bereits nach wenigen Minuten rot, die überstehende Lösung leicht gelb. Im Verlauf von vier Tagen löste sich der Bodenkörper unter Farbaufhellung nahezu vollständig auf. Ein verbleibender gelblich-weißer Rückstand gab, nach Abfiltrieren und Trocknen, bei röntgenographischen Untersuchungen keinerlei Beugungslinien. Bei weniger konzentrierten Lösungen (im einzelnen wurde mit Konzentrationen von 7%, 10% und 15% NH_3 gearbeitet) konnte keine unmittelbare Reaktion festgestellt werden. Hier setzte eine deutliche Farbveränderung erst nach mehreren Stunden ein. Je nach Ammoniakgehalt der verwendeten Lösung erhielt man als Reaktionsprodukte einen orangeroten (15%) bis dunkelroten (7%) pulverförmigen Bodensatz und eine überstehende klare gelbliche Lösung. Die angefertigten Röntgenpulveraufnahmen des Bodenkörpers erwiesen sich als außerordentlich linienreich, was als Hinweis auf das Vorliegen eines Substanzgemisches gewertet werden konnte.

Die abfiltrierten Lösungen wurden durch isotherme Verdunstung bei 25°C eingeeengt und erbrachten in geringer Ausbeute neben rotbraunem Pulver auch vereinzelt Kristalle, die sich in ihrer Form stark unterschieden. Neben vierkantigen Prismen und langgestreckten Nadeln, die im Durchlicht je nach Stärke orange- bis rubinrot erschienen, erhielt man schwarze nahezu kugelförmige Gebilde und dünne, farnähnliche verwachsene Blättchen. Das Abtrennen der einzelnen Spezies unter dem Mikroskop gestaltete sich sehr schwierig, da alle Kristalle stark verwachsen und zusätzlich durch anhaftende pulverförmige Bestandteile verunreinigt waren. So gelang es nur im Fall der orange- bis rubinroten Substanz eine ausreichende Menge von kristallinen Proben zu isolieren, um diese analytischen und röntgenographischen

Untersuchungen zugänglich zu machen.

3.2.1.2. Untersuchungen an $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$

Zur Identifizierung der aus mehreren Ansätzen gesammelten Kristalle wurden zunächst Röntgenpulveraufnahmen angefertigt. Dabei zeigten sich deutlich Verunreinigungen durch anhaftendes Ammoniumjodid. Durch mehrfaches Waschen mit Äthanol wurde NH_4J entfernt, die Reinheit des so erhaltenen Präparats erneut mit Hilfe von Guinieraufnahmen überprüft.

Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen sind in Tabelle 3.2. zusammen mit den theoretischen Werten für eine Verbindung $\text{PtJ}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ dargestellt.

	Pt(%)	H(%)	N(%)
experimentelle Werte	37.56	2.15	10.58
theoretische Werte für $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	37.73	2.32	10.83

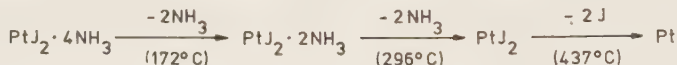
Tabelle 3.2.

Analysenwerte des $\text{PtJ}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$

Die angegebene Zusammensetzung für die orangeroten Kristalle mit $\text{PtJ}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ kann als gesichert gelten. Eine Verbindung dieser Zusammensetzung wird bereits von W.PETERS³⁸⁾ beschrieben, der ein $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ durch Reaktion von PtCl_2 mit HJ und anschließender Umsetzung mit NH_3 erhielt.

Die differentialthermischen und thermogravimetrischen Untersuchungen zeigten übereinstimmend, daß der thermische Abbau dieser Verbindung in drei Stufen erfolgt. Einem ersten, schwach exothermen Peak bei 172°C

in der DTA entsprach eine Gewichtsabnahme von 6,75% (theoretisch: $1 \text{ NH}_3 \cong 3,29\%$). Der zweite Abbauschritt erfolgte bei 295°C und war durch einen schwachen endothermen Peak der DTA-Kurve und einen Gewichtsverlust von 6,69% gekennzeichnet. Bei 437°C wurde dann in einer stark endothermen Reaktion Jod abgegeben (gefunden: 49,00% - theoretisch: 49,10%), so daß sich zusammenfassend folgendes Abbauschema formulieren ließ:



An einem besonders gut ausgebildeten Kristall konnten mittels Einkristallaufnahmen Gitterabmessungen und Laue-Gruppe bestimmt werden. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Daten ist in Tabelle 3.3. wiedergegeben. Einkristalle, die den Anforderungen einer vollständigen Röntgenstrukturanalyse genügt hätten, konnten nicht erhalten werden.

Dijodo-tetrammin-platin(II), $\text{PtJ}_2 \cdot 4 \text{ NH}_3$

Formelgewicht:	516,9
Habitus:	dunkelrote, langgestreckte, vierkantige Prismen
Laue-Gruppe:	I 4/mmm
Verfeinerte Gitterkonstanten aus 31 Pulverreflexen:	$a = 548,3 \pm 0,9 \text{ pm}$ $c = 1613,6 \pm 2,1 \text{ pm}$
Volumen:	$485,1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten:	2
Röntgendichte:	$d_{\text{rö}} = 3,53 \text{ g/cm}^3$

Tabelle 3.3.

Kristalldaten des $\text{PtJ}_2 \cdot 4 \text{ NH}_3$

3.2.2. Reaktion weiterer Platinjodide mit Ammoniak

Bei diesen Versuchen wurden jeweils 20 mg Platinjodid mit 5 ml 14% wäßriger Ammoniaklösung umgesetzt. Dabei zeigte sich, daß alle drei Modifikationen des PtJ_4 erheblich schneller reagierten als PtJ_3 , $\text{PtJ}_{2,8}$ und Pt_3J_8 dagegen etwa mit gleicher Geschwindigkeit. In allen Fällen wurde nach einer Woche Reaktionszeit eine klare, schwach gelbliche Lösung über einem gelblich-weißen Niederschlag erhalten. Nur bei dem Ansatz mit αPtJ_2 konnte auch nach mehreren Wochen noch keine Reaktion festgestellt werden. Die Guinierdiagramme der durch isothermes Verdunsten der Lösungen erhaltenen Präparate zeigten, in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen bei der Umsetzung mit PtJ_3 , vorwiegend Beugungslinien des $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und des NH_4J . Daraus konnte gefolgert werden, daß sowohl eine mögliche Platin(III)-Verbindung als auch ein Pt(IV), sei es durch Dissoziation entstanden oder von vornherein vorgelegen, bei diesen Bedingungen nicht stabil sein können. Beide denkbaren Komplexe werden zur bekannten Platin(II)-Verbindung $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ reduziert. Damit ist ein Nachweis der Existenz von Pt(III) bzw. des Nebeneinandervorliegens von Pt(II) neben Pt(IV) nicht zu erbringen.

Da sich das Reaktionssystem $\text{Pt} - \text{J}_2 - \text{NH}_3$ allein durch die große Zahl möglicher Redoxreaktionen zwischen Stickstoff und Jod außerordentlich unübersichtlich gestaltet, wurde auf weitergehende experimentelle Untersuchungen verzichtet.

3.3. Untersuchungen an $(\text{NH}_4)_2\text{PtJ}_6$

Bei der Darstellung von PtJ_3 mit Hilfe von Niederdruckhydrothermalsynthesen konnten auch gut ausgebildete Kristalle des $(\text{NH}_4)_2\text{PtJ}_6$ erhalten werden. Die aus röntgenographischen Untersuchungen bestimmten Kristalldaten zeigten, daß $(\text{NH}_4)_2\text{PtJ}_6$ kubisch im K_2PtCl_6 -Typ kristallisiert. Formuliert man das Dikalium-hexachloroplatinat(IV) als $\text{KPt}_{1/2}\text{Cl}_3$, so ist unschwer die enge Beziehung zum Perowskit-Typ ABC_3 zu erkennen. Die Anwendung der "Perowskit-Bedingung": $R_A + R_C = t \cdot \sqrt{2} (R_B + R_C)$ ergibt für $(\text{NH}_4)_2\text{PtJ}_6$ folgenden t-Wert:

$$t \cdot \sqrt{2} \cdot (218 + 50) = 150 + 128 \quad t = 0,97.$$

In der Reihe K_2PtJ_6 ($t = 0,91$) - Rb_2PtJ_6 ($t = 0,95$) - Cs_2PtJ_6 ($t = 0,99$) steht die vorliegende Ammoniumverbindung zwischen Rb und Cs, wie auch durch Vergleich der Röntgenpulverdiagramme bestätigt wird. Da sowohl die Strukturen des Rb_2PtJ_6 als auch des Cs_2PtJ_6 erst vor kurzem aufgeklärt wurden⁵⁶), schien eine Röntgenstrukturanalyse nicht lohnenswert. Die Kristalldaten des Diammonium-hexajodoplatinats(IV) sind in der Tabelle 3.4. zusammengefaßt.

<u>Diammonium-hexajodoplatinat(IV)</u> , $(\text{NH}_4)_2\text{PtJ}_6$	
Formelgewicht:	992,6
Habitus:	schwarze würfelförmige Kristalle mit goldgelbem Oberflächenglanz
Laue-Gruppe:	F m3m
Verfeinerte Gitterkonstanten aus 20 Pulverreflexen:	$a = 1115,82 \pm 0,89 \text{ pm}$
Volumen:	$1389,2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten:	4
Dichten:	$d_{\text{pyk}} = 4,68 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{rö}} = 4,74 \text{ g/cm}^3$

Tabelle 3.4.

Kristalldaten des $(\text{NH}_4)_2\text{PtJ}_6$

3.4. Reaktion von Platinjodiden mit Pyridin

3.4.1. Allgemeines

Die Verwendung von Pyridin als Reaktionspartner bietet gegenüber Ammoniak diverse Vorteile. In der vergleichsweise voluminösen und erheblich weicheren Lewis-Base ist der Stickstoff im Ringsystem fest gebunden und kann seine Oxidationsstufe nicht ändern. Damit sind wesentlich einfachere Reaktionsabläufe zu erwarten. Außerdem besitzt Pyridin als aromatischer, heterozyklischer Ligand ein π -Elektronensystem, das Einfluß auf das Reaktionsgeschehen nehmen kann, da hier zusätzlich zur σ -Komponente der Metall-Stickstoff-Bindung die Ausbildung eines π -Anteils möglich ist. Derartige Komplexe sollten in ihrem Verhalten (Stabilität, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, etc.) Ähnlichkeiten mit den in

der Literatur ausführlich beschriebenen Platinmetallkomplexen mit tertiären Phosphinliganden aufweisen.

3.4.2. Diskussion der Versuchsergebnisse

Zunächst sollte auch hier das Reaktionsverhalten des PtJ_3 gegenüber Pyridin untersucht werden. Dazu wurde hydrothermal hergestelltes PtJ_3 mit frisch destilliertem Pyridin umgesetzt. Bereits bei Raumtemperatur zeigte sich eine leichte Gelbfärbung der Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde dann für zwei Stunden auf 100°C erhitzt und anschließend mit etwa 2°C/h abgekühlt. Neben einer orange-roten Lösung waren wasserklare, gut ausgebildete Kristalle entstanden. Ausführliche analytische Untersuchungen, auf die in Abschnitt 6.2.3. noch näher eingegangen wird, zeigten, daß es sich dabei um eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$ handelte.

Da, analog zu den Umsetzungen mit Ammoniak erneut eine Platin(II)-verbindung als Reaktionsprodukt erhalten wurde, erschien es angebracht, auch das Verhalten der anderen Platin-Jod-Phasen gegenüber Pyridin zu untersuchen. Dazu setzte man äquimolare Mengen der Platinjodide mit gleichen Volumina Pyridin unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen um. Mit Ausnahme der Platin(II)-jodide, bei denen keine Reaktion festzustellen war, entstand bei allen eingesetzten Platin-Jod-Verbindungen ebenfalls $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$. Der vom $\alpha\text{-PtJ}_4$ zum $\alpha\text{-PtJ}_2$ hin zunehmend hellere Farbton der Lösung ließ sich aufgrund der unterschiedlichen Mengen freigesetzten Jods erklären. Damit konnte bei den vorliegenden Versuchsbedingungen weder die Stabilisierung eines Platin(IV)- noch die eines Platin(III)-Komplexes nachgewiesen werden.

3.5. Untersuchungen im System Platin - Jod - Pyridin

Die in der Literatur ^{50,51)} beschriebenen Verbindungen $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{py}$ und $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$ wurden im Prinzip stets aus den entsprechenden Chlorverbindungen durch Umsetzen mit überschüssigem Kaliumjodid erhalten. Zur Darstellung der Ausgangsverbindungen wurde K_2PtCl_4 mit wäßrigen Pyridinlösungen unter Rückfluß erhitzt. Im Fall des $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$ konnten durch Umkristallisieren aus CHCl_3 mikroskopisch kleine Nadeln bzw. Prismen erhalten werden. Aufgrund dieser experimentellen Erkenntnisse schien es erfolgversprechend, zur Darstellung von Platinjodid-Pyridin-Komplexen Platinjodide mit geringen Konzentrationen Pyridin in organischen Lösungsmitteln umzusetzen.

In kleine Glasampullen (Volumen ca. 4 ml) wog man jeweils 0,025 mmol α -, γ - PtJ_4 , Pt_3J_8 bzw. PtJ_3 ein und versetzte mit 0,1 mmol Pyridin, sowie rund 1,5 ml Lösungsmittel (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Benzol, Toluol). Die abgeschmolzenen Ampullen wurden danach für drei Tage im Bombenrohr auf 100°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion konnte in allen Fällen die Bildung neuer Verbindungen mit den Zusammensetzungen $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$ und $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{py}$ neben geringen Mengen unumgesetzter Platinjodide beobachtet werden.

Da aus den Versuchen zur Darstellung von Platin-Jod-Phasen bekannt war, daß unter hydrothermalen Bedingungen Platinjodide direkt aus den Elementen gebildet werden können, sollte auch die direkte Reaktion von Platin, Jod und Pyridin in organischen Lösungsmitteln betrachtet werden. In verschiedenen Versuchsreihen wurden dabei die Molverhältnisse der einzelnen Reaktanden und die eingesetzten Lösungsmittel variiert. Die als Ergebnis dieser Untersuchungen erhaltenen Verbindungen und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 3.5. zusammengestellt; die optimalen Darstellungs-

bedingungen finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.
(Abschnitt 6.1.3.).

Produkt	Ausgangsverb. (Lösungsm.)	Eigenschaften
$\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$	PtJ_3 , py oder Pt, J_2 , py ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)	klare, farblose Kristalle; Habitus: Oktaeder, Kuboktaeder, Prismen, dünne trigonale Blättchen sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, unter Toluol einige Tage haltbar
$\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{py}$	thermische Zersetzung von $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$	in Form eines gelben Pulvers zu erhalten, wobei die makroskopischen Kristallformen der Ausgangsverbindung erhalten bleiben; Recht stabil an Luft, kann mit Pyridin bei Raumtemperatur reversibel $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$ bilden
$\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$	$\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{py}$ oder Pt, J_2 , py (CH_2Cl_2)	kristallisiert in Form langer vierkantiger Prismen, bei raschem Verdunsten des Lösungsmittels oft auch als lange, dünne Nadeln; stabil an Luft, löslich in CH_2Cl_2 , sehr wenig löslich in Benzol oder Toluol; reagiert beim Erwärmen mit Pyridin zu einem weißen Pulver, dessen Guinierdiagramm identisch mit dem des $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$ ist.

Produkt	Ausgangsverb. (Lösungsm.)	Eigenschaften
$\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{py}$	PtJ_3 , py (CHCl_3) oder Pt, J_2 , py (Toluol)	bildet aus CHCl_3 orange- bis rubinrote, verwachsene, langgestreckte dünne Blättchen - aus Toluol rubinrote, meist oktaedrisch geformte Kristalle mit blauschwarzem Oberflächen-glanz
$(\text{py}^+)_2\text{PtJ}_6$ $\text{py}^+ = \text{C}_5\text{H}_6\text{N}$	Pt, J_2 , py (CH_2Cl_2)	kristallisiert in Form metallisch glänzender, kupferfarbener, hexagonalen Prismen, die oft nur mikroskopisch klein erhalten wurden; in Aceton löst sich die Verbindung nur unter Zersetzung, nach Verdampfen des Lösungsmittels ergeben sich schwarze, schuppenförmige Kristalle, die nicht mehr identisch mit der Ausgangsverbindung sind.

Tabelle 3.5.

Eigenschaften der Platin-Jod-Pyridin-Komplexe

Zusätzlich zu den in Tabelle 3.5. aufgeführten Verbindungen entstanden bei den Ansätzen, die zur Bildung von $(\text{py}^+)_2\text{PtJ}_6$ führten, stets noch smaragdgrüne Kristalle, die stark verwachsen waren (oft zu halbkugelförmigen Gebilden) und bedingt durch anhaftende pulverförmige Verunreinigungen nie in analytisch reiner Form erhalten werden konnten. Eine genaue Charakterisierung war deshalb nicht möglich.

3.6. Thermische Untersuchungen an den im System Platin - Jod - Pyridin erhaltenen Verbindungen

Analog zu den Abbaureaktionen der Platinjodide wurden auch hier alle Messungen unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Tabelle 3.6. stellt eine Übersicht der beobachteten Reaktionstemperaturen dar.

	DTA			DTG			Kennzahl
	PA(°C)	PM(°C)	PE(°C)	PA(°C)	PM(°C)	PE(°C)	
PtJ ₂ ·6py	90	165	170	50	169	185	816
	175	268	355	200	269	365	481
		280			284		383
		330			333		115
PtJ ₂ ·4py	80	118	139	72	121	154	420
	225	262	285	210	264	340	666
		275			277		615
	302	325	336		325		113
PtJ ₂ ·2py	202	253	310	195	258	375	828
		285			290		762
	317	340	355		342		126
PtJ ₄ ·2py	150	207	218	150	208	227	
	225	259	302	230	261	358	565
		283			285		565
	315	332	342		334		116

Tabelle 3.6.

Abbautemperaturen der Platin-Jod-Pyridin-Komplexe

(Abkürzungen: siehe Tabelle 2.2.)

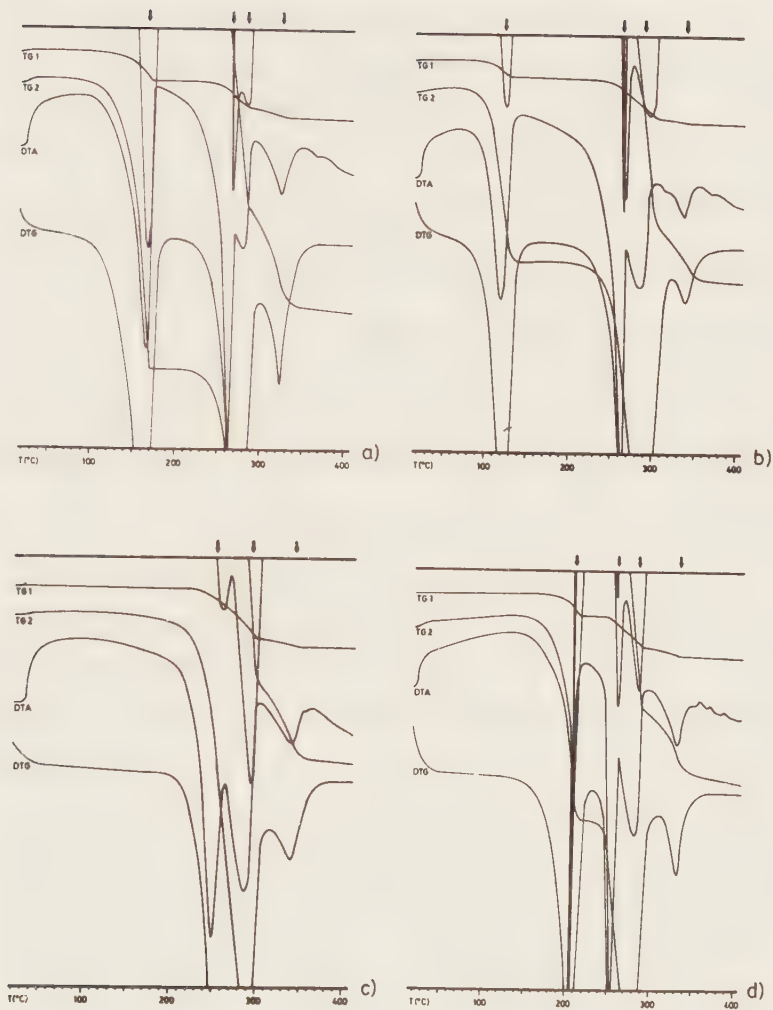


Abbildung 3.3.

Abbaudiagramme der Platin - Jod - Pyridin-Verbindungen

(a) $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$ - (b) $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{py}$ - (c) $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$ - (d) $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{py}$

Wie aus den Abbildungen 3.3. a - c hervorgeht, konnte bei den drei untersuchten Platin(II)-Verbindungen oberhalb 250°C ein nahezu identisches Abbauverhalten festgestellt werden. Dies legte die Vermutung nahe, daß sowohl $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$ wie auch $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{py}$ zunächst in eine stabile Zwischenphase der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$ übergingen. Beim $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$ begann eine merkliche Gewichtsabnahme bereits oberhalb 50°C; bei 170°C war der erste Zerfallsschritt beendet. Eine aus der TG-Kurve ermittelte Gewichtsminderung von 34,54% entsprach einem Verlust von 4 Pyridin (theoretisch: $4 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cong 34,24\%$). Der kontinuierliche Verlauf der DTA- und DTG-Kurve deutete darauf hin, daß die Abgabe von Pyridin in nur einem Abschnitt vor sich ging. Die Ausbildung einer intermediären Phase $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{py}$, die beim Verwittern an Luft entstand, konnte hier nicht beobachtet werden.

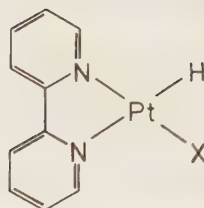
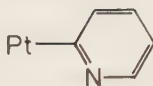
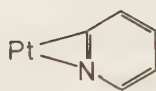
Analog zum Reaktionsverhalten des $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$ gab die Verbindung $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{py}$ in einem endothermen Zerfallsschritt zwischen 80°C und 140°C 2 Moleküle Pyridin ab, wodurch ebenfalls die Zwischenstufe $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$ erreicht wurde (gefundene Gewichtsabnahme: 20,75%, theoretisch: $2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cong 20,68\%$).

Der thermische Abbau des $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$ wurde durch drei endotherme Abbauschritte charakterisiert. Einem ersten, sehr scharfen DTA-Peak bei 253°C war ein zweiter, etwas breiterer Peak bei 285°C überlagert. Bei 310°C erreichte die DTA-Kurve zunächst die Basislinie, ehe ein relativ kleiner, sehr breit ausgebildeter Abbauppeak, dessen Minimum bei 340°C lag, einen letzten Reaktionsschritt anzeigte.

Den beiden ersten Peaks der DTA-Kurve entsprach ein von etwa 220 - 310°C reichender, sehr steiler Abfall der TG-Kurve, deren weiterer Verlauf durch eine allmähliche Gewichtsabnahme bis zum Erreichen eines kon-

stanten Minimums bei ca. 380°C gekennzeichnet war.

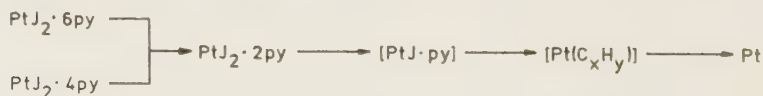
Die exakte Interpretation der einzelnen Abbauschritte gestaltete sich schwierig, da - wie aus dem Kurvenverlauf deutlich zu erkennen - ein Isolieren einzelner Zwischenprodukte nicht möglich war. Durch Reproduktion der DTG-Messung auf die TG-Kurve konnte als Zusammensetzung der ersten Abbaustufe ein "PtJ-py" abgeleitet werden. Die zur Ausbildung einer derartigen Phase erforderliche gleichzeitige Abgabe je eines Jod und eines Pyridin aus dem Kristallverband ist durchaus realistisch, wie auch Untersuchungen von P.HAAKE und S.H.MASTIN⁵⁷⁾ zeigten, die bei massenspektroskopischen Messungen die entsprechenden Molekülonen nachwiesen. Der Abbau dieser instabilen Zwischenstufe zu elementarem Platin erfolgte dann in zwei weiteren Teilschritten. Aus der TG-Kurve ergab sich ein Gewichtsverlust von zunächst 24,5%, so daß für die bei 290°C verbleibende Substanz ein "Gesamtmolekulargewicht" von 253 - 255 errechnet werden konnte, das einem $\text{PtJ}_{0,45}$ entsprechen würde. Die Existenz einer solchen Verbindung erschien beliebig unwahrscheinlich. Reduzierte man den Betrag von 254 g/Mol um das Atomgewicht des Platin, so ergab sich für die Restverbindung ein Molgewicht von etwa 60, das - im Rahmen der Meßgenauigkeit - z.B. durch fünf Kohlenstoffatome interpretiert werden konnte. Auch hier schien eine Erklärung des Sachverhaltes mit Hilfe der Untersuchungen von HAAKE und MASTIN gegeben. Sie fanden, daß bei Pyridinkomplexen von Pt(II)-halogeniden, im Gegensatz zu den entsprechenden Amminen, das Halogen in Form von HX abgegeben wurde, was sie mit der Acidität der α -ständigen Wasserstoffatome des Aromaten begründeten. Für die verbleibenden Molekülfragmente wurden verschiedene spekulative Möglichkeiten einer Neuordnung diskutiert, z.B.



Ähnliche Umlagerungsreaktionen könnten auch während der zweiten Stufe des thermischen Abbaus beim $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$ stattfinden, unter Ausbildung eines noch nicht bekannten Kohlenwasserstoffaddukts.

An Verbindungen des Typs PtL_4J_2 ($\text{L} = \text{py}$, 3-Me(py), 4-Me(py), 3,5-Me₂(py), 4-et(py)), die durch Umsetzung von K_2PtCl_4 mit dem Liganden unter Rückflüssen und anschließender Zugabe von konz. KJ-Lösung erhalten wurden, führten G.W.WATT und Mitarbeiter ⁵¹⁾ ebenfalls thermische Untersuchungen durch. Dabei wird ein erster endothermer Peak der DTA-Kurve bei 166°C dem Übergang von $\text{PtJ}_2\text{L}_4 \longrightarrow \text{PtJ}_2\text{L}_2 + 2\text{L}$ zugeordnet, ein zweiter Peak bei 244°C dem Abbau zu elementarem Platin. Bei thermogravimetrischen Messungen an größeren Proben wurde für $\text{L} = 4\text{-Me(py)}$ ein "unvollständiger zweiter Abbauschritt" gefunden. Der Platingehalt der bei 320°C vorliegenden Zwischenstufe schwankte zwischen 56 - 71% (theoretisch 76.2%). Aufgrund IR-spektroskopischer Daten sollte dieses Produkt neben elementarem Platin "Verbindungen mit Platin-Jod-Bindungen und Liganden" enthalten.

Zusammenfassend kann für den thermischen Abbau der Platin(II)-jodid-Pyridinkomplexe folgendes Abbauschema postuliert werden:



Die beobachteten Abweichungen der Abbautemperaturen für ein $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$, das als Reaktionsprodukt aus $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$ bzw. $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{py}$ entstand, im Vergleich zum kristallin eingesetzten Präparat, erklärten sich aus den unterschiedlichen Versuchsbedingungen. Ebenso ist eine Deutung der realtiven Peakflächen nur bedingt möglich, da gezeigt werden konnte, daß sich auch hier, bei chemisch und röntgenographisch identischen Verbindungen, ein Einfluß der Probenbeschaffenheit (kristallin, pulverförmig, etc.) deutlich bemerkbar macht (siehe auch Abschnitt 2.2.3.1.).

In Abbildung 3.3.d, die das Abbaudiagramm des $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{py}$ wiedergibt, fiel zunächst der sehr scharfe, endotherme Abbaupik bei 207°C auf. Der weitere Kurvenverlauf bei DTA, TG und DTG zeigte große Ähnlichkeit mit dem des $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$. Die Auswertung der TG-Messung ergab für den ersten Teilschritt eine Gewichtsverminderung von 29,75%, die auf einen Abbau $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{py} \longrightarrow \text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$ deutete (theoretisch: $2\text{J} \approx 29,48\%$). Tatsächlich konnte das bei Unterbrechen der thermischen Zersetzung an dieser Stelle erhaltene gelbe Pulver (!) durch Röntgenpulveraufnahmen eindeutig als Dijodobispyridinplatin(II) identifiziert werden. Ein Vergleich der in Tabelle 3.6. angegebenen weiteren Abbautemperaturen mit denen des $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$ stellte einen zusätzlichen Beweis für die Richtigkeit der oben formulierten Reaktion dar. Ein Unterschied in den Meßergebnissen zeigte sich nur im Verlauf der TG-Kurve oberhalb 400°C . So konnte bei Messungen im Hochtemperaturofen gezeigt werden, daß im Fall des $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{py}$ Gewichtskonstanz erst bei 600°C erreicht wurde. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten kann erst nach genauer Kenntnis der bei den postulierten Umlagerungsreaktionen entstandenen Verbindungen gegeben werden.

Für das Tetrajodobispyridinplatin(IV) kann das folgende Abbauschema diskutiert werden:



3.7. Röntgenographische Untersuchungen an Platinjodid- Pyridin-Komplexen

Dijodohexapyridinplatin(II), $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$

Die Herstellung von Röntgenpulverdiagrammen und Einkristallaufnahmen gestaltete sich aufgrund der chemischen und mechanischen Empfindlichkeit der Verbindung sehr schwierig. Da $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$ bereits bei Raumtemperatur Pyridin abgab, wurden die Kristalle bei der Präparation für Guinieraufnahmen stets unter Pyridin verrießen. Beim Aufkleben von Kristallen konnte beobachtet werden, daß geringste Verspannungen, die z.B. beim Antrocknen des Lackfilms auftraten, ausreichten, um von einer Stelle ausgehend, rasch zur Trübung des gesamten Kristalls und damit zum Zerfall in polykristallines Material zu führen. Dennoch gelang es, anhand eines vollständigen Satzes von Einkristallaufnahmen folgende Gitterparameter zu ermitteln.

$\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$

Formelgewicht:	923,5
Habitus:	farbloser, oktaedrischer Kristall
Laue-Gruppe:	I 4/mm
Verfeinerte Gitterkonstanten aus 37 Pulverreflexen:	$a = 1101,95 \pm 0,45 \text{ pm}$ $c = 1338,27 \pm 0,71 \text{ pm}$
Volumen:	$1625,0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten:	2
Röntgendichte:	$d_{\text{rö}} = 1,89 \text{ g/cm}^3$

Dijodotetrapyridinplatin(II), $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{py}$

Hier konnten nur pulverförmige Präparate erhalten werden. Die mit Hilfe analytischer Methoden durchgeführten Indizierungsversuche der Guinierdiagramme führten zu keinem eindeutigen Ergebnis, so daß auf die Angabe von möglichen Gitterabmessungen hier verzichtet werden soll. Eine Zusammenstellung der ermittelten $\sin^2 \theta$ -Werte findet sich in Tabelle 7.12. .

Tetrajodobispyridinplatin(IV), $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{py}$

Ein vollständiger Satz von Einkristallaufnahmen führte zu folgenden Kristalldaten:

$\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{py}$

Formelgewicht:	860,9
Habitus:	rubinrote, tetragonale Dipyramiden, (nahezu oktaedrisch)
Raumgruppe:	$P\ n n2 - C_{2v}^{10}$ (Nr. 34) oder $P\ n n m - D_{2h}^{12}$ (Nr. 58)
Verfeinerte Gitterkonstanten aus 72 Pulverreflexen:	$a = 894,11 \pm 0,19\ \text{pm}$ $b = 1052,94 \pm 0,29\ \text{pm}$ $c = 1661,11 \pm 0,41\ \text{pm}$
Volumen:	$1563,8 \cdot 10^6\ \text{pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten:	4
Dichten:	$d_{\text{pyk}} = 3,53\ \text{g/cm}^3$, $d_{\text{rö}} = 3,66\ \text{g/cm}^3$

Von den Verbindungen Ptpy_2J_2 und $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{PtJ}_6$ wurden vollständige Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

4. Strukturuntersuchungen

4.1. Die Kristallstruktur des trans-Dijodobispyridinplatin(II)

4.1.1. Elementarzelle, Raumgruppe und Erstellung eines Datensatzes

Vor Beginn der Messung wurden Gitterkonstanten und Raumgruppe mit Hilfe eines vollständigen Satzes von Filmaufnahmen nach der Drehkristall-, Weissenberg-, Precession- und de Jong-Technik bestimmt.

trans-Ptpy₂J₂:

Formelgewicht: 607,1

Habitus: gelbe, meist vierkantige, langgestreckte Prismen, Kanten parallel der [010]-Richtung

Raumgruppe: C 2/c - C_{2h}⁶ (Nr. 15)

Verfeinerte Gitterkonstanten
aus Diffraktometerdaten:

$$a = 1715,15 \pm 1,09 \text{ pm}$$

$$b = 511,22 \pm 0,32 \text{ pm}$$

$$c = 1741,76 \pm 0,98 \text{ pm}$$

$$\beta = 116,67 \pm 0,07^\circ$$

Volumen der Elementarzelle: $1364,7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Zahl der Formeleinheiten: 4

Dichten: $d_{\text{pyk}} = 2,89 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{rö}} = 2,95 \text{ g/cm}^3$

für die Röntgenstrukturanalyse verwendeter Kristall:

Habitus: vierkantiges Prisma mit annähernd gleichen Kantenlängen

Abmessungen: $155 \mu\text{m} \parallel [010]$

$145 \mu\text{m} \times 140 \mu\text{m} \perp [010]$

mittlerer Kristallradius: 135 μm

$$r = \sqrt[3]{\frac{\pi}{4} (155 \cdot 145 \cdot 135)}$$

linearer Massenschwächungs-
koeffizient:

$$\mu = 153,6 \text{ cm}^{-1} \quad \mu \cdot r = 2,07^{59,60}$$

Absorptionsfaktoren zwischen
und

$$15,64 \text{ für } \vartheta = 0^\circ$$

$$11,84 \text{ für } \vartheta = 25^\circ$$

Von diesem Kristall wurden in der gesamten Reflexionskugel 4337 (hkl)-Reflexe gemessen, davon jeder Reflex bis zu achtmal. Reflexe, deren Intensität nach Untergrund- und Lorentz-Polarisationskorrektur kleiner als die dreifache Standardabweichung σ war, wurden als unbeobachtet gewertet. Für die Berechnung einer dreidimensionalen Patterson-Synthese standen schließlich noch 735 unabhängige Reflexe zur Verfügung.

4.1.2. Modellfindung und Strukturverfeinerung

Die im Patterson-Diagramm neben dem Nullpunktmaximum und dem durch die Flächenzentrierung bedingten Maximum bei $1/2 \ 1/2 \ 0$ auftretenden Peaks konnten aufgrund ihrer relativen Gewichte eindeutig zugeordnet werden. In der nachfolgenden Übersicht sind die Maxima nach abnehmender Intensität geordnet.

0,50	0,00	0,50	und	0,00	0,50	0,50	Pt - Pt-Vektoren
0,14	0,19	0,12	und	0,36	0,31	0,88	} Pt - J-Vektoren
0,36	0,19	0,38	und	0,14	0,31	0,62	
0,22	0,00	0,26	und	0,28	0,50	0,74	} J - J-Vektoren
0,00	0,11	0,50	und	0,50	0,39	0,50	
0,22	0,11	0,76	und	0,28	0,39	0,24	

Die vier Pt-Atome in der Elementarzelle waren offensichtlich auf speziellen Lagen angeordnet, weshalb die C 2/c entsprechende azentrische Raumgruppe C c nicht in Frage kam. Von den möglichen vierzähligen Punktlagen in der Raumgruppe C 2/c

4c	1/4	1/4	0	Punktsymmetrie $\bar{1}$
4d	1/4	1/4	1/2	Punktsymmetrie $\bar{1}$
4e	0	y	1/2	Punktsymmetrie 2, mit $y = 0,25$

wurde zunächst die Lage 4c für ein erstes Schweratommodell herangezogen. Berücksichtigte man, daß bei allen bisher untersuchten Platin-Jod-Verbindungen die Pt - J-Abstände stets in einem Bereich um 265 pm lagen, so ergab sich aus einem Vergleich der berechneten Pt - Pt-, Pt - J- und J - J-Vektoren mit den Patterson-Maxima folgendes Strukturmodell:

Pt	auf	4c	1/4	1/4	0
J	auf	8f	0,39	0,44	0,12

Eine least-squares-Verfeinerung dieses Modells konvergierte bei einem Zuverlässigkeitswert $R = 0,1979$ $\left(R = \frac{\sum |F_d| - |F_c|}{\sum |F_d|} \right)$ und legte die Richtigkeit dieser Anordnung nahe. Die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren brachte eine Verbesserung auf einen R-Wert von 0,1474. Aus einer anschließend gerechneten Differenzen-Fourier-Synthese konnten die Lagen der Kohlenstoffatome und des Stickstoffs im Pyridinring entnommen werden. Nach sieben Iterationszyklen wurde ein abschließender R-Wert von 0,0661 erreicht. Da wegen der unregelmäßigen Kristallform keinerlei Absorptions- oder Extinktionskorrekturen der Meßwerte durchgeführt werden konnten, erschien dieser Zuverlässigkeitswert durchaus sinnvoll. Tabelle 4.1. enthält die endgültigen Ortsparameter und Tabelle 4.2. gibt die Matrixelemente der anisotropen Temperaturfaktoren wieder.

Atom	Punkt- lage	x		y		z	
Pt	4c	0,25		0,25		0	
J	8f	0,39210	8	0,43593	40	0,12303	9
N	8f	0,18665	104	0,30684	410	0,07334	87
C1	8f	0,20642	155	0,15126	647	0,14060	163
C2	8f	0,15956	201	0,18421	617	0,19118	200
C3	8f	0,10083	146	0,37866	699	0,17278	165
C4	8f	0,58558	144	0,05414	743	0,10598	192
C5	8f	0,63107	150	0,00694	543	0,05437	173

Tabelle 4.1.

Ortsparameter von Ptpy_2J_2 mit Standardabweichungen in Einheiten
der letzten Stelle

Atom	β_{11}		β_{12}		β_{13}		β_{22}		β_{23}		β_{33}	
Pt	395	5	47	10	274	4	4299	58	70	10	351	7
J	513	7	-367	22	342	7	8497	95	-513	23	537	9
N	499	69	5	222	182	55	6670	943	-102	156	163	57
C1	611	99	300	353	513	103	7575	1428	-85	337	663	132
C2	1008	159	-346	408	803	155	5725	1306	-36	357	878	177
C3	672	107	-361	394	558	107	8784	1866	-727	385	651	138
C4	580	100	-285	382	479	107	8612	1622	-390	432	780	159
C5	705	121	471	368	519	123	6920	1672	427	325	737	144

Tabelle 4.2.

Anisotrope Temperaturfaktoren von Ptpy_2J_2 mit Standardabweichungen
(alle Werte $\times 10^5$)

4.1.3. Strukturbeschreibung und -diskussion

Die Struktur des trans-Dijodobispyridinplatin(II) besteht aus diskreten $[\text{Ptpy}_2\text{J}_2]$ -Molekülen. Abbildung 4.1. zeigt die Projektion der Elementarzelle auf die a - c-Ebene. Die in den Symmetriezentren liegenden Platinatome sind quadratisch-planar von zwei Jodatomen und den Stickstoffatomen der beiden Pyridinringe umgeben. Eine im Pyridinring durch die Atome N, C2 und C4 festgelegte Ebene ist gegen die Koordinationsebene des Platins um $74,74^\circ$ geneigt. In Tabelle 4.3. und in Abbildung 4.2. sind die Bindungsabstände und -winkel der $[\text{Ptpy}_2\text{J}_2]$ -Baueinheiten zusammengefaßt.

Abstände (in pm)			Winkel (in °)		
Pt - J	259,75	12	J - Pt - N	89,86	40
Pt - N	203,53	198	Pt - N - C1	118,16	183
N - C1	132,80	343	N - C1 - C2	118,47	227
C1 - C2	144,43	531	C1 - C2 - C3	120,14	267
C2 - C3	134,74	447	C2 - C3 - C4	120,81	279
C3 - C4	139,77	474	C3 - C4 - C5	117,21	243
C4 - C5	145,07	491	C4 - C5 - N	119,81	225
C5 - N	133,48	328	C5 - N - C1	123,26	252

Tabelle 4.3.

Abmessungen der $[\text{Ptpy}_2\text{J}_2]$ -Baueinheiten

(Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle)

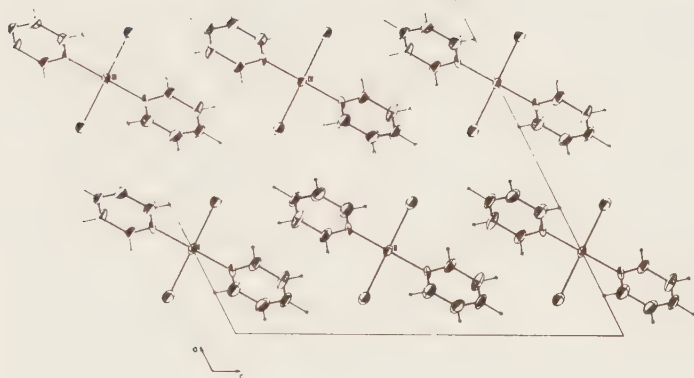


Abbildung 4.1.

Projektion der Elementarzelle auf die a - c-Ebene

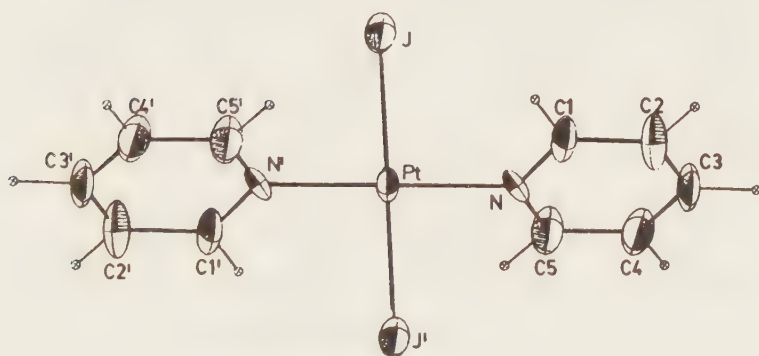


Abbildung 4.2.

[PtPy₂I₂]-Baueinheit

Der für Platin - Jod bestimmte Abstand von 259,75 pm ist kleiner als die bisher für Platinjodide gefundenen Bindungslängen von 262 - 278 pm¹⁶⁾, doch ist die Abweichung von diesen Mittelwerten nicht ausreichend, um von einer signifikanten Verkürzung der Pt-J-Bindung sprechen zu können. Die mit rund 203 pm angegebene Bindungslänge für Pt - N steht in Übereinstimmung mit den entsprechenden Abständen in von anderen Autoren beschriebenen Strukturen^{61,62)}.

Geht man bei der Betrachtung des Pyridinrings von den Schwerpunkten der C- und N-Schwingungsellipsoide aus, so ergeben sich aus Tabelle 4.3. deutliche Abweichungen von der Idealgestalt. Wird die Lage des Pyridinrings durch die Atome N, C2 und C4 definiert (resultierende Ebenengleichung: $9,116x + 3,033y + 5,254z = 3,018$, bezogen auf die kristallographischen Achsen), befinden sich die Atome C1 um 6,15 pm und C5 um 0,04 pm oberhalb, C3 um 4,23 pm unterhalb dieser Ebene. Allerdings entsprechen die für C - C-Abstände gefundenen Werte von 134,7 - 145,1 pm -unter Berücksichtigung der relativ großen Standardabweichungen- ebenso wie die C - N-Abstände (132,8 - 133,5 pm) den in der Literatur angegebenen Größen (C - C: $139,5 \pm 0,3$ pm; C - N: $135,2 \pm 0,5$ pm). Da, wie bereits erwähnt, bei der Strukturbestimmung keine Absorptionskorrektur der Meßwerte durchgeführt wurde, war eine genauere Lokalisierung der leichten Atome C und N von vornherein nicht zu erwarten. Aus diesem Grund konnten aus einer abschließend gerechneten Differenzen-Fourier-Synthese auch keine Wasserstofflagen ermittelt werden. Die in den Abbildungen 4.1. und 4.2. gezeichneten H-Atome wurden deshalb unter Verwendung idealisierter Bindungslängen⁵⁹⁾ rechnerisch bestimmt.

Die Anordnung der Moleküle innerhalb des Kristallverbandes läßt sich am einfachsten beschreiben, wenn man zunächst parallel zur a - b-Ebene verlaufende Schichten betrachtet. In diesen Schichten sind alle Pyridinringe parallel zueinander angeordnet. Denkt man sich die Flächennormalen der Ringebenen bei Schnitten $z = 0$ etwa parallel zur $[\bar{1}10]$ -Richtung, so weisen diese bei Schnitten $z = 1/2$ symmetriebedingt nach $[110]$. Zur Stabilisierung dieser Packung können C-C-Wechselwirkungen benachbarter Pyridinringe und zwischenmolekulare H.....J-Brücken diskutiert werden. Die für solche Betrachtungen signifikanten intermolekularen Abstände sind in Tabelle 4.4. angegeben.

C4'(I) - C5(III)	351,99	J(I) - H5 (I)*	301,92
C5'(I) - C4(III)*	351,99	- H2'(II)	303,00
C2 (I) - C4(I)*	353,51	- H4 (III)*	304,48
C1 (I) - C4(I)*	358,54	- H1 (I)	344,93
C1 (I) - C5(I)*	361,01	- H3 (II)	355,90
C1 (I) - C2(II)	367,74	- H5'(I)	357,23

Tabelle 4.4.

Einige signifikante intermolekulare Abstände (in pm)

(* : diese Atome befinden sich in Nachbarelementarzellen bezogen auf das Ausgangsmolekül)

Geht man von den in Abbildung 4.1. mit (I) und (III) bezeichneten Molekülgruppen aus (Pt(I): $1/4 \ 1/4 \ 0$; Pt(III): $3/4 \ 3/4 \ 0$), so sind die Kohlenstoffatome 4' und 5' des Moleküls (I) etwa 350 pm von den durch ein Symmetriezentrum damit verknüpften C5- bzw. C4-Atomen des benachbarten Ptpy_2J_2 entfernt. Bedingt durch die Neigung der

Pyridinringebenen findet man einen vergleichbaren C-C-Abstand auch zwischen C1 - C2 und C4 - C5-Atomen der durch Translation in [010]-Richtung identischen Pyridinringe. Außerdem sind innerhalb dieser Schichten ($z = 0$) H.....J-Brücken diskutierbar (z.B. J(I).....H4(III)* mit 304 pm und J(I).....H5'(I)* mit 302 pm), ebenfalls bei der Verknüpfung einzelner Schichten (z.B. J(I).....H2'(II): 303 pm).

Nächste Pt-Pt-Abstände werden mit 511,22 pm gefunden, womit eine Diskussion von Metall-Metall-Wechselwirkungen auszuschließen ist.

Im Rahmen der Untersuchungen, die sich mit einem Zusammenhang zwischen Struktur und Antitumorwirkung bestimmter Platin(II)-Komplexe beschäftigten, konnten P.COLAMARINO und P.L.ORIOLI ^{62,63}) die Kristallstrukturen des cis- und trans-Dichlorobispyridinplatin(II) bestimmen. Beide Strukturen bauen ebenfalls auf Ptpy_2X_2 -Einheiten auf. Die dabei gefundenen Bindungslängen und -winkel entsprechen durchaus den angegebenen Werten für die analogen Jodverbindungen. Im Fall der cis-Verbindung wird die Bildung von Molekülketten diskutiert, wobei [110] näherungsweise als Packungsrichtung gefunden wird. Innerhalb dieser Ketten sind jeweils Paare von Molekülen durch Symmetriezentren miteinander verknüpft. Für die Bindung der einzelnen Moleküle werden C-C-Wechselwirkungen benachbarter Pyridinringe und zusätzlich Halogen-Wasserstoff-Brücken postuliert. (intermolekulare C - C-Abstände: 345 - 352 pm; Cl.....H-Abstände: 299 - 337 pm).

Eine vergleichbare Packung der Moleküle findet man auch beim cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂] ⁶⁴) und cis-[Pt(en)₂Cl₂] ⁶⁵). Bei diesen Verbindungen mit cis-ständigen Halogenatomen bzw. Stickstoffliganden wird so ein Absinken der potentiellen Energie zwischen den permanenten

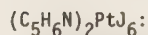
Dipolen der Moleküle auf ein Minimum ermöglicht. Während bei cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂] und cis-[Pt(en)₂Cl₂] mit Pt-Pt-Abständen von etwa 340 pm ein Einfluß von Metall-Metall-Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden kann, ist dies bei der analogen Pyridinverbindung unmöglich, da hier Platin-Platin-Abstände von >490 pm gefunden werden und zusätzlich ein Winkel von 159° zwischen nächsten Platinnachbarn einer Kette auftritt.

Der Aufbau des trans-[Ptpy₂Cl₂] wird in der verfügbaren Literaturstelle nicht diskutiert, doch läßt sich aufgrund der angegebenen Kristalldaten zeigen, daß hier symmetriebedingt (Raumgruppe P $\bar{1}$, z = 1) alle Pyridinebenen parallel zueinander liegen müssen, jedoch mit C-C-Abständen oberhalb 390 pm. Für eine Verknüpfung der diskreten Moleküle werden deshalb Cl·····H-Brücken angenommen (Cl·····H: 288,7 - 331,0 pm). Der Neigungswinkel zwischen der quadratisch-planaren Koordinationsebene um das Platin und der Pyridinebene beträgt 56,2° und ist damit kleiner als der für die Jodverbindung bestimmte, was sich aber mit unterschiedlichen Atomradien und Packungseffekten erklären läßt.

4.2. Die Kristallstruktur des Bispyridinium-hexajodoplatinats(IV)

4.2.1. Elementarzelle, Raumgruppe und Erstellung eines Datensatzes

Mit einem vollständigen Satz von Einkristallaufnahmen wurden zunächst die Gitterabmessungen und die Raumgruppe ermittelt.



Formelgewicht:	1116,7
Habitus:	metallisch glänzende, kupferfarbene, hexagonale Prismen, Kanten parallel der [010]-Richtung
Raumgruppe:	$C 2/m - C_{2h}^3$ (Nr. 12)
Verfeinerte Gitterkonstanten aus Diffraktometerdaten:	$a = 1329,43 \pm 0,85 \text{ pm}$ $b = 885,27 \pm 0,46 \text{ pm}$ $c = 865,47 \pm 0,57 \text{ pm}$ $\beta = 92,24 \pm 0,08^\circ$
Volumen der Elementarzelle:	$1017,6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten:	2
Dichten:	$d_{pyk} = 3,64 \text{ g/cm}^3$, $d_{r\ddot{o}} = 3,64 \text{ g/cm}^3$

Für die Röntgenstrukturanalyse verwendeter Kristall:

Habitus:	hexagonales Prisma mit annähernd gleichen Kantenlängen
Abmessungen:	Kanten der Grundfläche 50 μm Höhe (parallel [010]) 110 μm
mittlerer Kristallradius:	82 μm $r = \sqrt[3]{\frac{\pi}{4} (3\sqrt{3} \cdot 50 \cdot 110)}$

linearer Massenschwächungs-
koeffizient:

$$\mu = 164,5 \text{ cm}^{-1} \quad \mu \cdot r = 1,34$$

Absorptionsfaktoren zwischen
und

$$6,08 \text{ für } \vartheta = 0^\circ$$
$$5,67 \text{ für } \vartheta = 20^\circ$$

Insgesamt wurden in der Reflexionskugel im Bereich $0^\circ \leq \vartheta \leq 20^\circ$ 2238 Reflexe gemessen, von denen einzelne durch Symmetrieäquivalenz bis zu achtmal auftraten. 86 Reflexintensitäten erwiesen sich nach Untergrund- und Lorentz-Polarisationskorrektur kleiner als die Standardabweichung σ und wurden deshalb als unbeobachtet gewertet. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Berechnung einer dreidimensionalen Patterson-Synthese erfolgte mit einem Satz von 523 unabhängigen Reflexen.

4.2.2. Modellfindung und Strukturverfeinerung

Bedingt durch die Schwierigkeiten, die mit der Isolierung ausreichender Mengen eines reinen Präparats verbunden waren, lagen zu Beginn der Strukturbestimmung weder analytische noch schwingungsspektroskopische Untersuchungsergebnisse vor. Die genaue stöchiometrische Zusammensetzung dieser Verbindung war also zunächst nicht bekannt.

Da im Patterson-Diagramm eine Reihe von Maxima ähnlicher Intensität auftraten, war eine sichere Zuordnung bestimmter Vektorgruppen nicht möglich, eine Modellfindung auf analytischem Weg damit undurchführbar. Deshalb wurde die Superpositionsmethode angewendet, wobei der Superpositionsvektor 0,05, 0, 0,30 auf eines der starken Maxima zielte. Nach Resymmetrisierung der superponierten Zelle konnte folgendes Schweratommodell entwickelt werden:

Atom 1	0,00	0,00	0,00	Atom 3	0,19	0,00	0,92
Atom 2	0,06	0,00	0,30	Atom 4	0,00	0,30	0,00

Aus Einkristallaufnahmen konnte nur ein C-zentriertes Gitter mit der Laue-Symmetrie 2/m bestimmt werden, weshalb sich folgende röntgenographisch nicht unterscheidbare Raumgruppen ergaben:

$$\begin{array}{ll} \text{C } 2/m & - \text{C}_{2h}^3 \quad (\text{Nr. } 12) \\ \text{C } m & - \text{C}_s^3 \quad (\text{Nr. } 8) \\ \text{C } 2 & - \text{C}_2^3 \quad (\text{Nr. } 5) \end{array}$$

Aus den speziellen Lagen des Schweratommodells konnte geschlossen werden, daß die azentrischen Raumgruppen C 2 und C m beliebig unwahrscheinlich waren, da hier die Parameter der allgemeinen Punktlagen stets spezielle Werte annehmen mußten. Entsprechende least-squares-Berechnungen bestätigten diese Annahme. Aus Plausibilitätsüberlegungen mußten im vorliegenden Schweratommodell die Atomlagen 1 mit Platin, die Atomlagen 2 - 4 mit Jod besetzt sein. Eine mit den entsprechenden Koordinaten gerechnete least-squares-Verfeinerung ergab nach 8 Zyklen einen R-Wert von 0,1105 und legte damit die Richtigkeit dieser Atomanordnung nahe. Die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren ließ den R-Wert nach weiteren 8 Zyklen auf 0,0724 sinken.

Für die Strukturaufklärung konnte nun von folgenden Überlegungen ausgegangen werden:

1. Bei der untersuchten Verbindung handelte es sich offensichtlich um einen Platin(IV)-Komplex, da jedes Platinatom von sechs Jodatomen oktaedrisch umgeben war.
2. Aufgrund der Gitterabmessungen mußten isolierte PtJ_6^{2-} -Oktaeder vorliegen.

3. Als Kationen kamen nur Pyridiniumionen in Betracht -eine Annahme, die durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen gestützt wurde.
4. Da es sich bei C 2/m um eine zentrosymmetrische Raumgruppe handelt, mußten die $(C_5H_6N)^+$ -Ringe entartet sein. Diese Gleichartigkeit aller Ringatome steht in Übereinstimmung mit verschiedenen Literaturangaben ^{66 - 68}).

Die Lage der Pyridinium-Ionen in der Elementarzelle konnte mit einer Differenzen-Fourier-Synthese ermittelt werden, in der erwartungsgemäß nur drei unabhängige Maxima auftraten. In der abschließenden least-squares-Verfeinerung wurden für die Atome des Pyridiniums einheitlich Temperatur- und Atomformfaktoren des Kohlenstoffs eingegeben. Nach zehn Iterationszyklen konnte ein Zuverlässigkeitswert von 0,0281 erreicht werden. Die Standardabweichungen für die Jodatome lagen dabei zwischen 0,11 und 0,15 pm. Ein Versuch, mit Hilfe der anisotropen Temperaturfaktoren doch noch Aussagen über die Lage des Stickstoffs im $(C_5H_6N)^+$ und damit einer Orientierung der Pyridiniumionen im Kristall treffen zu können scheiterte, da sich die entsprechenden Werte der leichten Atome nicht in charakteristischer Weise unterschieden. Dagegen konnten alle drei Wasserstoffatome der asymmetrischen Einheit über eine Differenzen-Fourier-Synthese gefunden werden. Auf eine erneute least-squares-Verfeinerung mit nunmehr allen Atomen wurde verzichtet, da eine Verbesserung des ohnehin sehr niederen R-Wertes nicht zu erwarten war.

In Tabelle 4.5. sind die jeweiligen Ortsparameter und in Tabelle 4.6. die anisotropen Temperaturfaktoren angegeben.

Atom	Punkt- lage	x	y	z
Pt	2a	0	0	0
J1	4i	0,04935 11	0	0,30098 13
J2	4i	0,19264 10	0	0,92345 16
J3	4g	0	0,30134 17	0
C1	8j	0,33238 115	0,08041 266	0,29902 216
C2	8j	0,12808 131	0,41939 227	0,43527 189
C3	8j	0,35332 137	0,14980 266	0,42628 266

Tabelle 4.5.

Ortsparameter von $(C_5H_6N)_2PtJ_6$ mit Standardabweichungen
in Einheiten der letzten Stelle

Atom	β_{11}	β_{12}	β_{13}	β_{22}	β_{23}	β_{33}
Pt	387 10	0	43 9	591 21	0	505 21
J1	679 12	0	-72 12	1371 28	0	635 25
J2	433 11	0	96 12	2049 33	0	1183 29
J3	1021 14	0	278 14	686 23	0	1286 29
C1	433 99	-173 155	-103 132	2864 405	538 277	1294 249
C2	661 110	179 153	-57 141	1855 295	-748 243	1282 279
C3	659 138	79 145	-71 184	1730 352	-296 265	1908 410

Tabelle 4.6.

Anisotrope Temperaturfaktoren von $(C_5H_6N)_2PtJ_6$ mit Standardabweichungen
(alle Werte $\times 10^6$)

4.2.3. Strukturbeschreibung und -diskussion

Die Struktur des Bispyridinium-hexajodoplatinats(IV) besteht aus isolierten PtJ_6^{2-} -Einheiten und entarteten Pyridinium-Ionen (Abb. 4.3.). Dabei wird jedes Platin(IV)-atom, das die Punktsymmetrie 2/m besitzt, oktaedrisch von sechs Jodatomen umgeben. Die Abweichungen von der Idealgestalt eines regulären Oktaeders sind nur unwesentlich, wie aus den Angaben in Tabelle 4.7. und aus Abbildung 4.4. zu entnehmen ist. Die Bindungswinkel und -abstände innerhalb der Pyridiniumringe stimmen mit den entsprechenden Angaben in der Literatur ^{69 - 71)} gut überein. Aus den relativ kurzen C1 - C3- bzw. C2 - C3-Abständen und dem aufgeweiteten Winkel C1 - C3 - C2 kann nicht sicher auf die Position des Stickstoffs in einer der beiden symmetrieäquivalenten C3-Lagen geschlossen werden.

Abstände (in pm)			Winkel (in °)		
Pt - J1	266,11	12	J1 - Pt - J3	90,00	
Pt - J2	267,02	13	J2 - Pt - J3	90,00	
Pt - J3	266,76	15	J1 - Pt - J2	92,33	4
J1 - J2	384,58	18			
J1 - J3	376,80	14			
J2 - J3	377,44	14			
C1 - C1'	142,38	334	C1 - C1' - C3'	118,63	164
C1 - C3	128,20	292	C1 - C3 - C2	124,55	184
C2 - C2'	142,72	284	C2 - C2' - C3'	116,77	141
C2 - C3	135,98	277			

Tabelle 4.7.

Abmessungen der PtJ_6^{2-} - und $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})^+$ -Baueinheiten
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle)

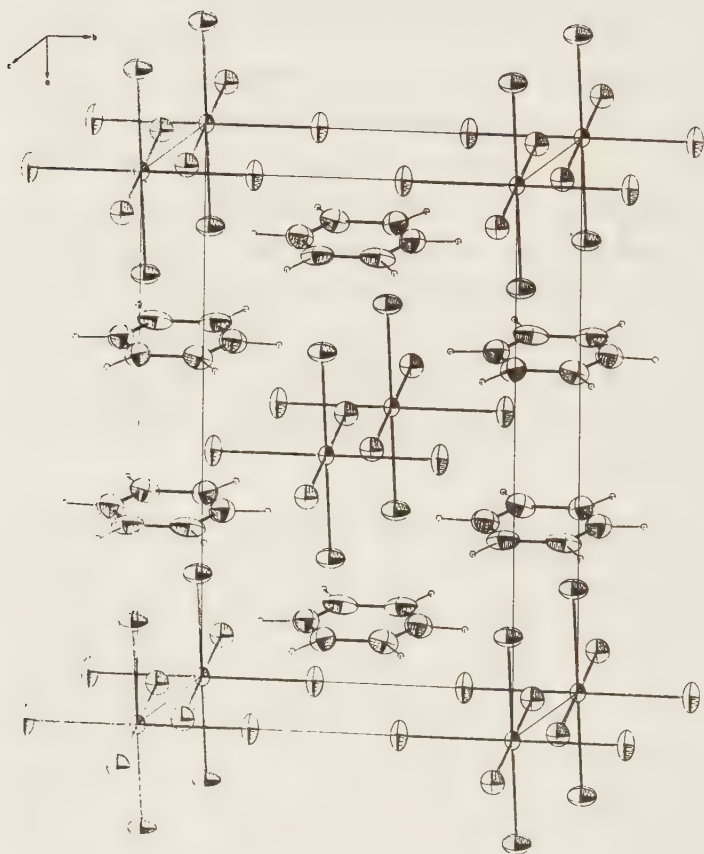


Abbildung 4.3.

ORTEP-Diagramm der Elementarzelle des $(C_5H_6N)_2PtJ_6$

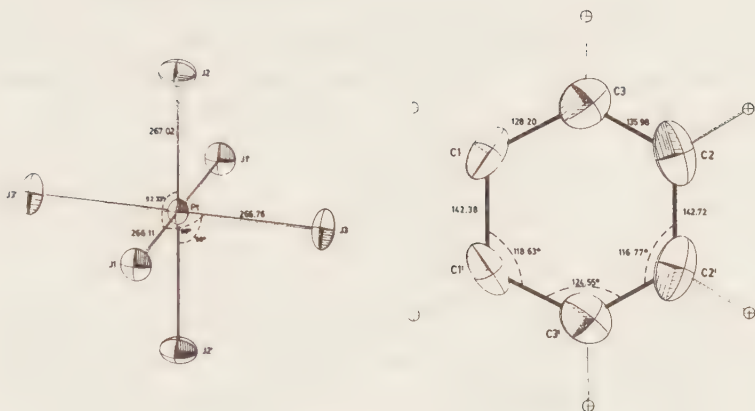


Abbildung 4.4.

$[\text{PtJ}_6]^{2-}$ - und $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})^+$ -Baueinheiten im $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{PtJ}_6$

Die drei Platin-Jod-Abstände sind nahezu identisch und entsprechen den bei Platinjodiden ¹⁶⁾ und Hexajodoplatinaten(IV) ^{21,56)} bestimmten Werten. Um die Anordnung der Moleküle zu erklären, können zunächst die in Tabelle 4.8. aufgeführten intermolekularen Bindungsabstände herangezogen werden.

Abstände (in pm)			
J1 - J1'	373,38	J3 - J3'	351,74
J2 - H1	306,80	J1 - H2	326,67
J3 - H1	306,86	J2 - H1	332,03
J3 - H2	321,54	J1 - H3	333,19

Tabelle 4.8.

Intermolekulare Bindungsabstände im $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{PtJ}_6$

Es zeigt sich, daß die J3- und J3'-Atome der in b-Richtung translatorisch wiederkehrenden PtJ_6^{2-} -Oktaeder nur 351,74 pm voneinander entfernt sind. Ein Vergleich mit den Bindungsabständen im elementaren Jod ⁶⁸⁾

J - J intramolekular	267 pm
J - J intermolekular	350 pm (in einer Schicht)
J - J intermolekular	435 pm (zwischen Schichten)

läßt erkennen, daß hier Ketten aus PtJ_6^{2-} -Einheiten vorliegen, die parallel [010] verlaufen und durch Halogen - Halogen-Wechselwirkungen, die denen im elementaren Jod entsprechen, zusammengehalten werden. Interessant sind auch die J1 - J1'-Abstände der in [001] Richtung benachbarten Koordinationspolyeder, für die ein Wert von 373,38 pm bestimmt wird. Dieser intermolekulare Jod - Jod-Abstand liegt damit in derselben Größenordnung wie die innerhalb einer PtJ_6^{2-} -Baueinheit gefundenen intramolekularen Werte (vergleiche Tabelle 4.7.). Die einzelnen Ketten sind also derart angeordnet, daß parallel zur b - c-Ebene verlaufende Schichten entstehen. Innerhalb dieser Schichten ist die Lage der Jodatome mit gleichen b-Parametern durch Abstoßungskräfte bestimmt. Wie aus Abbildung 4.5. zu erkennen ist, wird durch Verdrehen der Oktaeder ein maximaler Abstand der planar angeordneten Jodatome ($b = 0$ und $b = 1/2$) erreicht und damit ein Absinken der potentiellen Energie auf einen Minimalwert bewirkt.

Die Anordnung der Pyridinium-Moleküle im Kristallverband kann mit Hilfe von Packungseffekten erklärt werden. Die Ebenen der Moleküle verlaufen etwa parallel zur (100)-Ebene. Für die Verbindung zu den PtJ_6^{2-} -Einheiten sind neben elektrostatischen Gründen vor allem

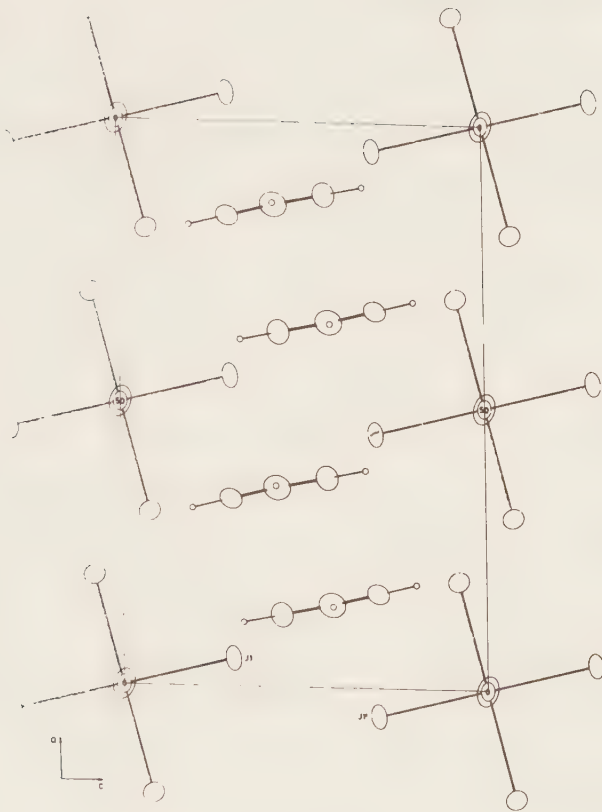


Abbildung 4.4.

Projektion der Elementarzelle auf die a - c-Ebene

Jod - Wasserstoff-Wechselwirkungen zu diskutieren. Die entsprechenden H.....J-Abstände können der Tabelle 4.8. entnommen werden.

Von den Hexajodoplatinaten(IV) mit der allgemeinen Zusammensetzung M_2PtJ_6 sind Strukturen bekannt für $M = K^{21}$, Rb, Cs, (Na bzw. N_2H_5)⁵⁶), die sich alle auf den K_2PtCl_6 -Typ zurückführen lassen. Unter welchen Bedingungen die Ausbildung dieses Strukturtyps zu erwarten ist, läßt sich aus dem eng verwandten Gittertyp des Perowskits ableiten. Geht man von der allgemeinen Formel ABC_3 aus, wobei A meist für Alkali, Erdalkali, B für Nebengruppenmetalle und C für Sauerstoff oder Halogen steht, so bilden die Atome A und C eine geordnete, kubisch dichteste Packung. Das Atom B lagert sich in die nur von Anionen begrenzten Oktaederlücken ein. Im K_2PtCl_6 -Typ werden dabei, entsprechend der Formel $KPt_{1/2}Cl_3$, nur die Hälfte dieser Oktaederlücken besetzt.

Aus der kubischen Packung der A- und C-Atome folgt, daß dieses Gitter nur stabil sein kann, wenn beide Atomsorten über vergleichbare Ionenradien verfügen (→ "Perowskit-Bedingung"). So entsprechen die von D.KAMMERER⁵⁶) beschriebenen Strukturen des Rb_2PtJ_6 und Cs_2PtJ_6 exakt dem K_2PtCl_6 -Typ, während G.MROZEK²¹) für K_2PtJ_6 eine tetragonal verzerrte Anordnung findet (vergleiche auch Abschnitt 3.3.). Diese Perowskitbedingung ist vorwiegend für Oxo- und Fluorokomplexe bestätigt worden, Verbindungen also, bei denen der ionische Charakter der Bindung dominiert. Im PtX_6^{2-} -Anion ($X = Cl, Br, J$) überwiegt dagegen der kovalente Bindungsanteil, wie ein Vergleich der Bindungsabstände mit den Summen der kovalenten Radien beweist. Dennoch konnte gezeigt werden, daß, von Verzerrungen des idealen K_2PtCl_6 -Typs abgesehen, bei allen bisher untersuchten Verbindungen stets die Voraussetzung von 12 äquidistanten C-Nachbarn um jedes A-Atom erfüllt war.

In der vorliegenden Struktur des $(C_5H_6N)_2PtJ_6$ können derartige

Oberlegungen nicht angestellt werden, da bedingt durch das Vorliegen sehr großer, stark anisotroper Molekülionen ($M = (C_5H_6N)$) selbst eine stark verzerrt dichteste Packung der py^+ und J^- -Ionen nicht mehr denkbar ist. Die Ableitung der Struktur vom K_2PtCl_6 -Typ oder einer entsprechenden Variante (z.B. K_2GeF_6 , K_2MnF_6) ist daher nicht durchführbar und erscheint auch wenig sinnvoll.

5. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

5.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Wenn auch im Rahmen dieser Arbeit keine eingehenden Untersuchungen der Schwingungsspektren beabsichtigt waren, wurden doch von den Pyridin-Addukten der Platinjodide IR- und Raman-Spektren im Bereich von $400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen, um eine zusätzliche Charakterisierung einzelner Verbindungen und eventuell weitergehende Informationen über die Koordination des Liganden zu gewinnen. Diese Möglichkeit schien gegeben, da Schwingungsspektren des Pyridin und zahlreicher Komplexverbindungen mit Übergangsmetallen von verschiedenen Arbeitsgruppen^{72 - 77}) intensiv untersucht wurden. Obwohl die Zuordnung der einzelnen Banden in der Literatur umstritten bleibt, ist eine qualitative Auswertung der Spektren dieser Komplexverbindungen möglich, da einige einfache Regeln abgeleitet werden konnten:

- a) Jede Bande des Spektrums der freien Base tritt auch im Spektrum der Komplexverbindung auf, jedoch meist geringfügig verschoben und/oder mehrfach aufgespalten. Besonders empfindlich auf eine koordinative Beanspruchung reagieren die beiden Frequenzen des Pyridin bei 405 cm^{-1} und 605 cm^{-1} (16 b und 6 a in der Notierung von KLINE und TURKEVICH⁷²), die bei der Bindung an ein Übergangsmetall der dritten Periode bis zu 80 cm^{-1} kurzweilig verschoben werden. In Übereinstimmung damit wurden zum Beispiel beim hier untersuchten $\text{trans-PtPy}_2\text{J}_2$ Werte von 478 cm^{-1} respektive 693 cm^{-1} gefunden.
- b) Zusätzlich zu den Banden der freien Base treten im Fall einer koordinativen Bindung des Pyridins eine schwache Bande im Bereich

1235 - 1250 cm^{-1} und weitere im Bereich 150 - 250 cm^{-1} auf.

- c) Deutliche Unterschiede bestehen dagegen zwischen den Spektren der Pyridinkomplexe und Spektren von Verbindungen, die Pyridinium-Ionen (py^+) enthalten. Obwohl das py^+ dieselbe Symmetrie (C_{2v}) wie das Pyridin besitzt, bewirkt die Gegenwart des Wasserstoffatoms am Ringstickstoff eine Zunahme der möglichen Schwingungen. So treten im Bereich 1640, 1540, 1330 und 1250 cm^{-1} zusätzliche, für Pyridiniumsalze charakteristische Banden auf, die verschiedenen Deformationsschwingungen und Kopplungen von Schwingungen zugeordnet werden (N.S. GILL und Mitarbeiter ⁷⁸)).

5.2. Diskussion der Spektren

In den Abbildungen 5.a - d sind die IR-Spektren der untersuchten Verbindungen wiedergegeben. Zusätzlich werden in Tabelle 5.1. die Lagen der stärksten Banden des $\text{trans-Ptpy}_2\text{J}_2$ im Bereich von 400 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} zusammen mit den entsprechenden Daten des $\text{trans-Ptpy}_2\text{Cl}_2$, des $\text{cis-Ptpy}_2\text{Cl}_2$ und des freien Pyridin aufgeführt. Dabei kann eine Übereinstimmung der Spektren des Ptpy_2X_2 für $\text{X} = \text{Cl}$ und J festgestellt werden. In beiden Fällen sind die $\nu(\text{C} - \text{H})$ -Banden, die im freien Pyridin bei 3000 - 3075 cm^{-1} auftreten nach 3100 cm^{-1} und darüber hinaus verschoben. Die Frequenzen der Schwingungen im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} ändern sich kaum. Im Vergleich zur freien Base tritt bei komplexgebundenem Pyridin eine deutliche Bande bei ca. 1240 cm^{-1} auf, deren Zuordnung nicht eindeutig ist ⁷⁸). Die durch die Bindung des Liganden an ein Metallatom bewirkte Elektronenverschiebung ist auch für die Veränderung der Bande bei 992 cm^{-1} (total symmetrische Ringschwingung ν_1) nach 1015 cm^{-1} verantwortlich.

Ein Vergleich der cis- und trans-Verbindungen des Ptpy_2Cl_2 findet sich, ebenso wie eine Zuordnung der einzelnen Schwingungen in den Arbeiten von M. PFEFFER, P. BRAUNSTEIN und J. DEHAND ⁷⁹). Wie erwartet läßt sich im vorliegenden Spektrum des Ptpy_2J_2 aus der Aufspaltung der Banden bei 1340, 1070 und 1018 cm^{-1} eindeutig eine trans-Stellung der Liganden ableiten.

FIR-Spektren der Platin-Jod-Pyridin-Verbindungen wurden nicht aufgenommen, doch konnten die im langwelligen Bereich liegenden Banden in den entsprechenden Ramanspektren beobachtet werden. Für Ptpy_2J_2 tritt dort ein starker Peak bei 148 cm^{-1} auf, der ebenfalls die trans-Stellung der Liganden beweist, da aus spektroskopischer Sicht eine cis-Anordnung der Jodatome bzw. der Pyridinringe zumindest zwei Banden in diesem Bereich zur Folge hätte.

Nach Angaben von H. POULET und Mitarbeitern ⁸⁰) kann es zur Ausbildung zusätzlicher Banden kommen, wenn mehrere Pyridinmoleküle an ein Metallatom gebunden sind. Die Zahl der vermehrten Schwingungen hängt dabei von der Anzahl der koordinierten Moleküle und den Auswahlregeln entsprechend der Symmetrieeigenschaften des Komplexes ab. So werden für eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{Ptpy}_4)\text{Cl}_2$ zum Beispiel eine Aufspaltung der Linie bei 1450 cm^{-1} ($\rightarrow 1445, 1455\text{ cm}^{-1}$), zusätzliche Banden im Bereich 970 cm^{-1} und 890 cm^{-1} und eine Verbreiterung der Bande bei 1150 cm^{-1} gefunden. Auch hier ist ein direkter Vergleich mit der entsprechenden Jodverbindung möglich. Es wird beobachtet, daß in der Reihe $\text{Ptpy}_2\text{J}_2 \rightarrow \text{PtJ}_2 \cdot 4\text{py} \rightarrow \text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$ (Abb. 5.c - a) die zusätzlich beobachteten Linien stets in Richtung der Werte verschoben sind, die für ungebundenes Pyridin bestimmt werden. In Obereinstimmung mit den experimentellen Befunden der thermi-

schen Untersuchungen kann dies - besonders im Fall des $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$ - dahingehend gedeutet werden, daß im Kristallverband neben koordinierten Pyridinmolekülen weiteres Pyridin in Form lose gebundener Solvatomoleküle vorliegt.

Ein Vergleich der Spektren des $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{py}$ und des Ptpy_2J_2 zeigt, daß hier, zumindest bezüglich der Koordination des Pyridins, ähnliche Verhältnisse vorliegen. Der bei differentialthermischen und thermogravimetrischen Messungen beobachtete Abbau von $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{py}$ zu Ptpy_2J_2 stützt diese Vermutung.

Wie bereits in Abschnitt 5.1. aufgezeigt, unterscheidet sich das Spektrum des $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{PtJ}_2$ (Abb. 5. e) deutlich von denen der Pyridinkomplexe. Die für Pyridiniumsalze charakteristischen Banden bei 1640 cm^{-1} (gefunden 1628 cm^{-1}), 1540 cm^{-1} (gefunden 1528 cm^{-1}), 1330 cm^{-1} (gefunden 1318 cm^{-1}) und 1250 cm^{-1} (gefunden 1252 cm^{-1}) konnten eindeutig festgestellt werden.

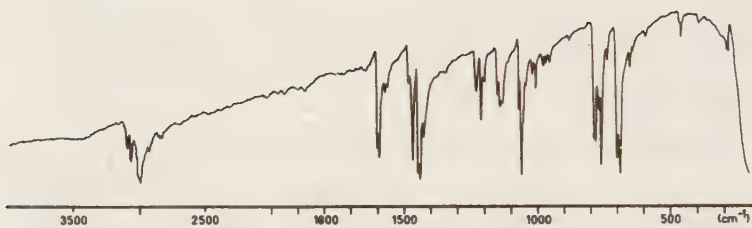


Abbildung 5. a
IR-Spektrum des $\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$

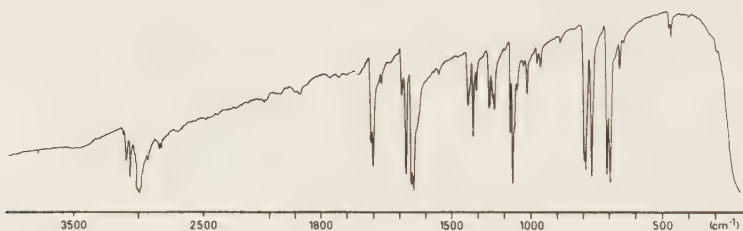


Abbildung 5. b
IR-Spektrum des $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{py}$

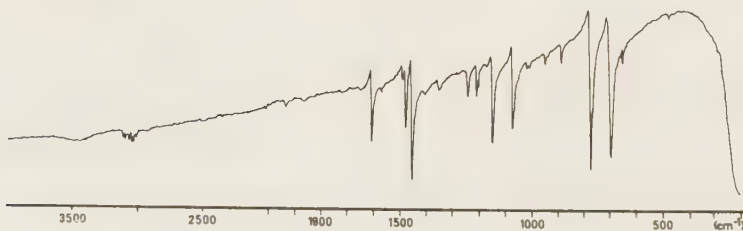


Abbildung 5. c
IR-Spektrum des $\text{trans-Ptpy}_2\text{J}_2$

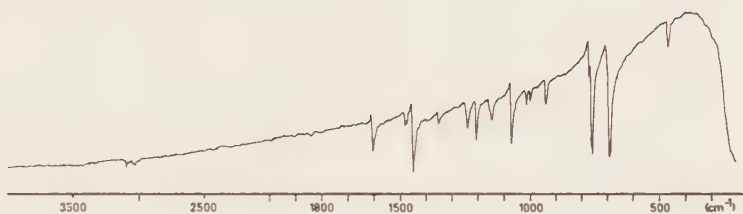


Abbildung 5. d
IR-Spektrum des $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{py}$

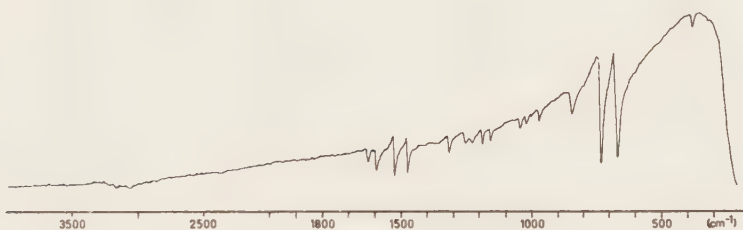


Abbildung 5. e
IR-Spektrum des $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{PtJ}_6$

trans-Ptpy ₂ J ₂	trans-Ptpy ₂ Cl ₂	cis-Ptpy ₂ Cl ₂	Pyridin
3115	3110	3100	
3095	3095	3085	
3075	3075	3070	3075
3065	3065		3054
3030	3030	3040	3035
		3025	3025
3005	3002	3002	3000
1606	1605	1605	1595
		1595	1580
1478	1478	1476	1478
1453	1445	1465	
		1445	1433
1241	1246	1240	
1208	1220	1204	1212
1202	1203		
1148	1150	1155	1141
1071	1075	1070	1065
		1052	
		1045	
1015	1020	1020	1029
1009	1015		
			989
772	775	775	747
		765	
693	690	695	
		690	
			604
478	478	466	
		454	
			404

Tabelle 5.1.

Zusammenstellung der IR-Daten aus eigenen Untersuchungen (trans-Ptpy₂J₂)
und Arbeiten von H. POULET und Mitarbeitern ⁸⁰⁾

6. Experimenteller Teil *)

6.1. Darstellung der Präparate

6.1.1. Transportreaktionen

Die Durchführung aller chemischen Transportreaktionen erfolgte in Quarzampullen von 17 - 19 mm Innendurchmesser. Die Länge der Ampullen richtete sich nach der Ofenqualität und der erforderlichen Temperaturdifferenz. Um Nebenreaktionen, bedingt durch Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit weitestgehend zu vermeiden, wurden die Quarzampullen vor der Substanzbeschickung mehrere Stunden im Hochvakuum (10^{-5} mbar) ausgeheizt. Nach dem Einfüllen der Ausgangsstoffe wurden die Ampullen in flüssigen Stickstoff getaucht, erneut evakuiert (10^{-3} mbar) und abgeschmolzen. Durch Bestimmen der Temperatur an der Ampullenoberfläche (in je 1 cm Abstand) konnte ein Temperaturprofil ermittelt werden. Für jeden Meßpunkt wurde über die van der Waals-Gleichung der zugehörige Joddampfdruck berechnet und aus der Mittelung der erhaltenen Werte ein mittlerer Reaktionsdruck bestimmt. Nach durchschnittlich 15 - 20 Tagen Reaktionszeit öffnete man die Ampullen und entfernte das überschüssige Jod unter dem Oberflächenverdampfer bei 60 - 70°C.

*) Mein Dank gilt den Angestellten und Mitarbeitern des Hauses für ihre freundliche Unterstützung. Herrn J.KAMM danke ich für seine Mit-
hilfe bei den Untersuchungen des thermischen Abbaus im geschlossenen System und der Reaktionen von Platinjodiden mit NH_3 .

Die in der Wachstumszone entstandenen Kristalle wurden unter dem Mikroskop getrennt und mit Hilfe röntgenographischer Methoden identifiziert. Die Reaktionsbedingungen zur Darstellung einzelner Platinjodide sind in Abschnitt 2.1.6. angegeben.

6.1.2. Thermische Abbaureaktionen im geschlossenen System ³⁴⁾

Versuchsanordnung und Reaktionsparameter wurden bereits in den Abschnitten 2.2.2.1. und 2.2.2.2. ausführlich beschrieben.

6.1.3. Hydrothermalsynthesen

Die Darstellung der Platinjodide und der Platin-Jod-Pyridin-Komplexe erfolgte unter hydrothermalen Bedingungen. Dabei wurde in Glasampullen unterschiedlichen Volumens gearbeitet. Vor dem Abschmelzen wurden die gefüllten Ampullen in flüssigem Stickstoff gekühlt und im Wasserstrahlvakuum evakuiert. Im Folgenden wird eine Zusammenstellung der Versuchsbedingungen zur Darstellung einzelner Präparate gegeben.

α -PtJ₄: (nach einer modifizierten Methode von B.HOLLE ¹⁵⁾)

195 mg (1 mMol) Platin-Mohr, 1523 mg (6 mMol) J₂,
1495 mg (9 mMol) KJ und 10 ml H₂O werden in einer
abgeschmolzenen Pyrex-Glasampulle (Volumen ca. 20 ml)
5 Tage auf 100°C erhitzt. Nach Waschen mit H₂O und
C₂H₅OH erhält man in etwa 80% Ausbeute α -PtJ₄.

γ -PtJ₄, wurden nach den bei W.WEIGL ¹⁶⁾ beschriebenen Methoden
"β-PtJ₄" dargestellt.

PtJ₃: 195 mg (1 mMol) Platin-Mohr, 332 mg (2 mMol) KJ und
508 mg (2 mMol) J₂ werden mit etwa 1,5 ml H₂O in einer

PtJ_3 : abgeschmolzenen Glasampulle (Volumen ca. 4 ml)
vier Tage auf 140°C erhitzt. Neben pulverförmigem
 PtJ_3 erhält man K_2PtJ_6 -Kristalle, die durch Waschen
mit Wasser abgetrennt werden können. Anstelle von KJ
kann auch eine äquimolare Menge Ammoniumjodid einge-
setzt werden.

Pt_3J_8 : 195 mg (1 mMol) Platin-Mohr, 381 mg (1,5 mMol) J_2 ,
0,20 ml konz. (57%) HJ und 10 ml H_2O erhitzt man in
einer geschlossenen Glasampulle (Volumen ca. 20 ml)
drei Tage auf 160°C .

Zur Darstellung der Platin-Jod-Pyridin-Verbindungen arbeitete
man in geschlossenen Quarzampullen mit einem Füllungsgrad von 40 -
45%. Bei 100°C betrug die Reaktionsdauer stets drei Tage. Menge
und Art der verwendeten Reaktanden können aus Tabelle 5.1. entnommen
werden.

Produkt	Ausgangssubstanzen (Molverhältnis)	Lösungs- mittel	Ampullenvo- lumen (ml)
	Pt(mg) J ₂ (mg) py(μl)		
$\text{PtJ}_2 \cdot 6\text{py}$	19,5 25,4 (1 : 1) oder 60 mg PtJ_3	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	4
		$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	80
$\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{py}$	39,0 50,7 63,2 (1 : 2 : 4)	CH_2Cl_2	4
$\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{py}$	39,0 101,5 63,2 (1 : 4 : 4)	C_7H_8	4

Produkt	Ausgangssubstanzen (Molverhältnis)			Lösungs- mittel	Ampullenvo- lumen (ml)
	Pt(mg)	J ₂ (mg)	py(μl)		
(py ⁺) ₂ PtJ ₆	39,0 (1	101,5 : 4	15,8 : 1)	CH ₂ Cl ₂	15

Tabelle 5.1.

Reaktanden zur Darstellung von Platin-Jod-Pyridin-Verbindungen

6.2. Analysen der Verbindungen

6.2.1. Jodbestimmung

Der Jodgehalt der Platinjodide wurde, parallel zur thermogravimetrischen Bestimmung, nach der Methode von W.SCHÖNINGER⁸²⁾ ermittelt. Die Analysesubstanz wird im geschlossenen System in reiner Sauerstoffatmosphäre verbrannt, wobei Metalloxid und gasförmiges J₂ entstehen. Letzteres wird in alkalischer Lösung absorbiert und anschließend durch Br₂ zu JO₃⁻ oxidiert. Nach Zugabe von KJ kann die entstandene Jodmenge mit Thiosulfat titriert werden.

6.2.2. Platinbestimmung

Da hier keine ausreichend genauen chemischen Verfahren gefunden werden konnten, wurde der Platingehalt der Verbindungen aus den thermogravimetrischen Messungen bestimmt. Die sehr gute Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen Werten zeigte die Eignung dieser Untersuchungsmethode.

6.2.3. Bestimmung von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffwerten

C-, H- und N-Gewichtsprozente wurden nach den bekannten Methoden der Mikroanalyse ermittelt. Tabelle 5.2. enthält eine Zusammenstellung der Analysenergebnisse der untersuchten pyridinhaltigen Komplexe; in Klammern sind jeweils die theoretischen Werte angegeben.

Verbindung	C (in %)	H (in %)	N (in %)
PtJ ₂ ·6py	39,02 (39,02)	3,27 (3,44)	9,10 (9,07)
PtJ ₂ ·4py	31,39 (31,19)	2,63 (2,72)	7,32 (7,10)
PtJ ₂ ·2py	19,78 (19,98)	1,66 (1,69)	4,61 (4,59)
PtJ ₄ ·2py	13,96 (14,26)	1,17 (1,27)	3,26 (3,30)

Tabelle 5.2.

C-, H-, N-Werte der pyridinhaltigen Verbindungen

6.3. Pyknometrische Dichtebestimmung

Die pyknometrischen Dichten wurden mit Substanzmengen zwischen 3 - 6 mg nach der Kapillarmethode von G.MROZEK ²¹⁾ und W.WEIGL ¹⁶⁾ ermittelt. Als Vergleichsflüssigkeit diente Brombenzol (Dichte: 1,494 bei 25°C) - im Fall des PtJ₂·6py Pyridin (Dichte: 0,982 bei 20°C).

Gerätedaten:

Temperaturregistrierung (T): 0 - 5 mV (autom. Gegenspannung)
Temperatursteuerung über R-Temperatursteuergerät 400 der Firma NETZSCH

Registriergerät: 6-Farben-Kompensator-Punktdrucker mit 250 mm Schreibbreite;
Zuordnung Meßeingänge/Druckerkanal über Kreuzschienenverteilung

Meßdaten:

Thermoelemente: Ni - Cr -Konstantan

Probenbehälter: Platinbecḧer (Volumen 0,1 ml)

Referenzsubstanz: Al_2O_3 (p.A. MERCK)

Probenmenge: ca. 25 mg

Aufheizgeschwindigkeit: $2^{\circ}C/min$

Atmosphäre: N_2 (Durchflußgeschwindigkeit:
Probenraum 5 l/h
Waagenraum 10 l/h)

Papiervorschub: 60 mm/h

Temperaturprogramm: $20^{\circ}C \xrightarrow{2^{\circ}C/min} 420^{\circ}C \text{ (1 h)}$
 $\downarrow 5^{\circ}C/min$
 $20^{\circ}C \text{ (3 h)}$

(Für PtJ_{4-2py} wurden auch Messungen im Hochtemperaturteil durchgeführt:

Thermoelement: Pt 10% Rh - Pt

Aufheizgeschwindigkeit: $10^{\circ}C/min$)

6.5. Aufnahme der Schwingungsspektren

Die IR-Spektren wurden an einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer 621 der Firma PERKIN-ELMER im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} aufgenommen. Die Proben waren dabei als KBr-Preßlinge präpariert.

Zur Aufnahme der Raman-Spektren zwischen 2500 cm^{-1} und 15 cm^{-1} diente ein Raman-Spektrometer Modell 82 der Firma CARY, das mit einem Krypton-Ionen-Laser der Firma SPECTRA-PHYSIKS, Modell 165 betrieben wurde.

6.6. Röntgenographische Untersuchungen

6.6.1. Pulveraufnahmen

Pulveraufnahmen zur Charakterisierung der Verbindungen und zur Identifizierung von Gemischen wurden unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($154,18\text{ pm}$) an einer Guinier-de-Wolff II-Kamera der Firma NONIUS hergestellt. Für Präzisions-Gitterkonstanten-Bestimmungen diente auch eine Guinier System 600 der Firma HUBER. Als Eichsubstanz zur Standardisierung der Meßwerte wurde im allgemeinen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.A. MERCK) benutzt, dessen Gitterkonstante sehr genau bekannt ist. Die Vermessung der Aufnahmen erfolgte mit einem Guinier-Viewer der Firma NONIUS, die Reflexintensitäten wurden mit einem Registrierphotometer der Firma SIEMENS bestimmt. Die Indizierung wurde nach den üblichen Methoden ^{72, 73}) durchgeführt.

6.6.2. Einkristallaufnahmen

Einkristallaufnahmen wurden an Weissenberg-Kameras der Firmen NONIUS und STOE, an Precession-Kameras von NONIUS und am Explorer von STOE angefertigt. Die genannten Geräte wurden am Kristalloflex 4 der Firma SIEMENS betrieben, wobei für Weissenberg-Kameras $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, für Precession und Exploreraufnahmen $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (71,05 pm) verwendet wurde. Die Aufnahmen wurden nach den bekannten Verfahren ausgewertet.^{85 - 87)}

6.6.3. Meßverfahren am Einkristalldiffraktometer

Die Reflexintensitäten für einen dreidimensionalen Datensatz wurden an einem Vierkreisdiffraktometer vom Zyp PW 1100 der Firma PHILLIPS bestimmt, das im on-line-Betrieb von einem Prozeßrechner gesteuert wurde. Die Messung erfolgte im ω -2 θ -Scan mit graphit-monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Nach jeweils ca. 50 Reflexen wurden zur Kontrolle der Kristallorientierung und einer eventuellen Zersetzung drei Referenzreflexe gemessen. Für Untergrund und Reflex wurden gleiche Meßzeiten gewählt, der Peak innerhalb eines Scan-Bereiches in Schritten von $0,01^\circ$ durchfahren und durch Summation über alle Punktmessungen die Gesamtintensität bestimmt.

6.7. Durchführung der Berechnungen

Die Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an der Rechenanlage CD 3300 der Firma CONTROL DATA im Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Hierzu standen die folgenden Programme zur Verfügung:

1. Programm POWDER zur Auswertung von Pulveraufnahmen
2. Programm DIFFAUS zur Korrektur von Daten des Vierkreis-
diffraktometers
3. Programm für dreidimensionale Patterson- und Fourier-Synthesen
4. Full-Matrix-Least-Squares-Programm für isotrope und anisotrope
Temperaturfaktoren
5. Abstände- und Winkelprogramm DISTANG
6. Programm XANADU zur Berechnung von kristallographischen Daten
7. Programm ORTEP zum Zeichnen von Kristallstrukturen

Programmautoren:

1. Dr. M. DRÄGER, Universität Mainz
2. Dr. D. MESSER, Universität Erlangen-Nürnberg
3. - 5. Prof. Dr. H. BURZLAFF und Dr. R. BÖHME,
Universität Erlangen-Nürnberg
6. R.ROBERTS und G.SHELDRIK, University of Cambridge
7. C.K. JOHNSON, Oakridge National Laboratory, Oakridge, Tenn.

Den genannten Autoren danke ich für die Überlassung der Programme.

Den Herren des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit und für die Unterstützung bei der Durchführung der Berechnungen.

7. Tabellen

7.1. Auswertung der Guinieraufnahme von PtJ₂·6py

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	h	k	l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	0,00788	0,00821	1	0	1	850,80	66
2	0,00960	0,00979	1	1	0	779,12	100
3	0,01938	0,01958	2	0	0	550,92	36
4	0,02297	0,02306	1	1	2	507,65	4
5	0,02765	0,02779	2	1	1	462,44	13
6	0,03271	0,03285	2	0	2	425,33	30
7	0,03463	0,03476	1	0	3	413,48	53
8	0,03901	0,03915	2	2	0	389,61	56
9	0,04896	0,04894	3	1	0	348,47	22
10	0,05317	0,05309	0	0	4	334,57	60
11	0,06223	0,06221	3	1	2	309,08	15
12	0,06695	0,06694	3	2	1	297,96	2
13	0,07284	0,07267	2	0	4	285,97	23
14	0,07820	0,07831	4	0	0	275,48	10
15	0,08808	0,08809	3	3	0	259,74	14
16	0,09172	0,09158	4	0	2	254,74	6
17	0,09242	0,09224	2	2	4	253,83	30
18	0,09771	0,09788	4	2	0	246,41	12
19	0,10126	0,10137	3	3	2	242,13	11
20	0,11296	0,11306	4	1	3	229,27	17
21	0,12681	0,12700	3	0	5	216,32	15
22	0,13121	0,13140	4	0	4	212,67	11
23	0,13889	0,13903	2	0	6	206,75	5
24	0,14052	0,14052	5	1	2	205,65	6
25	0,15201	0,15222	5	0	3	197,59	19
26	0,15672	0,15661	4	4	0	194,80	5
27	0,17160	0,17179	5	2	3	185,99	11
28	0,18431	0,18440	6	1	1	179,52	10

usw.

7.2. Auswertung der Guinieraufnahme von Ptpy_2J_2

Nr.	$\sin^2\delta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\delta_{\text{ber.}}$	h	k	l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	0,00977	0,00962	0	0	2	785,98	96
2	0,01015	0,00997	2	0	0	772,06	58
3	0,01091	0,01094	$\bar{2}$	0	2	737,04	100
4	0,02515	0,02501	1	1	0	487,46	83
5	0,02962	0,02958	1	1	1	448,23	88
6	0,03060	0,03051	$\bar{1}$	1	2	442,80	36
7	0,03122	0,03115	$\bar{2}$	0	4	436,79	18
8	0,03785	0,03805	0	0	4	392,89	2
9	0,03976	0,03988	4	0	0	386,03	21
10	0,04033	0,04017	$\bar{1}$	1	3	384,63	20
11	0,04173	0,04159	$\bar{3}$	1	2	378,01	23
12	0,04388	0,04375	$\bar{4}$	0	4	368,56	32
13	0,04514	0,04495	3	1	0	363,61	7
14	0,04723	0,04713	$\bar{3}$	1	3	355,10	29
15	0,05404	0,05385	3	1	1	332,20	16
16	0,05499	0,05485	$\bar{1}$	1	4	329,16	18
17	0,05765	0,05748	$\bar{3}$	1	4	321,54	2
18	0,06818	0,06796	3	1	2	296,59	36
19	0,07306	0,07282	$\bar{5}$	1	2	285,68	18
20	0,07452	0,07456	$\bar{4}$	0	6	282,32	19
21	0,08017	0,08005	$\bar{5}$	1	4	272,47	9
22	0,08487	0,08483	5	1	0	264,68	8
23	0,08642	0,08662	0	0	6	261,93	13
24	0,09087	0,09088	$\bar{5}$	1	5	255,72	22
25	0,09249	0,09261	$\bar{3}$	1	6	253,32	8
26	0,09875	0,09864	$\bar{1}$	1	6	245,45	42
27	0,10025	0,10004	2	2	0	243,73	15
28	0,11592	0,11610	5	1	2	226,24	30
29	0,11837	0,11832	2	2	2	224,11	15
30	0,12150	0,12132	$\bar{2}$	2	4	221,42	10

usw.

7.3. Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{py}$

Nr.	$\sin^2 \delta_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \delta_{\text{ber.}}$	h	k	l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	0,00743	0,00751	0	1	1	889,57	56
2	0,00848	0,00862	0	0	2	830,32	61
3	0,00947	0,00959	1	0	1	787,21	40
4	0,01261	0,01279	1	1	0	681,65	60
5	0,02129	0,02141	1	1	2	526,85	20
6	0,02466	0,02474	0	1	3	490,12	47
7	0,02669	0,02682	1	0	3	470,73	20
8	0,02871	0,02888	1	2	0	453,63	26
9	0,03101	0,03103	1	2	1	437,63	12
10	0,03213	0,03218	1	1	3	429,74	11
11	0,03437	0,03446	0	0	4	415,28	80
12	0,03539	0,03510	2	1	0	411,48	39
13	0,03734	0,03725	2	1	1	399,42	100
14	0,03843	0,03835	2	0	2	393,65	42
15	0,04358	0,04371	2	1	2	368,73	20
16	0,04716	0,04725	1	1	4	354,65	62
17	0,04822	0,04826	1	2	3	350,92	38
18	0,05104	0,05118	2	2	0	340,76	20
19	0,05452	0,05448	2	1	3	330,28	25
20	0,05563	0,05568	1	3	0	326,70	54
21	0,05856	0,05920	0	1	5	316,84	9
22	0,05971	0,05979	2	2	2	315,27	10
23	0,06135	0,06128	1	0	5	311,41	9
24	0,06335	0,06334	1	2	4	306,31	36
25	0,06667	0,06664	1	1	5	299,17	10
26	0,06949	0,06956	2	1	4	292,29	7
27	0,07215	0,07227	3	1	0	286,76	35
28	0,07440	0,07442	3	1	1	282,59	3
29	0,07759	0,07754	0	0	6	276,84	8
30	0,08065	0,08088	3	1	2	271,07	9

usw.

7.4. Auswertung der Guinieraufnahme von $(C_5H_6N)_2PtJ_6$

Nr.	$\sin^2\theta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	h	k	l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	0,00779	0,00790	0	0	1	867,33	100
2	0,01077	0,01079	1	1	0	742,14	95
3	0,01327	0,01322	2	0	0	670,47	69
4	0,01835	0,01832	$\bar{1}$	1	1	569,55	4
5	0,01929	0,01907	1	1	1	558,24	4
6	0,02032	0,02037	$\bar{2}$	0	1	540,14	4
7	0,02199	0,02187	2	0	1	521,28	6
8	0,02990	0,02995	0	2	0	445,45	20
9	0,03138	0,03161	0	0	2	433,60	7
10	0,03807	0,03785	0	2	1	396,25	7
11	0,04151	0,04165	$\bar{1}$	1	2	377,74	13
12	0,04316	0,04316	1	1	2	371,07	8
			2	2	0	371,03	
13	0,04638	0,04634	2	0	2	358,11	39
14	0,05026	0,05032	$\bar{2}$	2	1	343,66	2
15	0,05183	0,05182	2	2	1	338,65	10
16	0,05312	0,05297	4	0	0	335,27	4
17	0,05937	0,05927	$\bar{4}$	0	1	316,65	41
18	0,07056	0,07069	1	3	0	289,95	62
19	0,07328	0,07327	$\bar{2}$	2	2	284,80	13
20	0,07832	0,07821	$\bar{1}$	3	1	275,65	17
21	0,07940	0,07896	1	3	1	274,34	11
22	0,08266	0,08282	4	2	0	267,87	19
23	0,08646	0,08660	2	0	3	261,96	18
24	0,09677	0,09702	3	3	0	247,37	8
25	0,10314	0,10305	1	3	2	240,15	11
26	0,11987	0,11979	0	4	0	222,73	10
27	0,12559	0,12548	5	1	2	217,63	8
28	0,14271	0,14268	2	0	4	204,09	44
29	0,15655	0,15640	0	2	4	194,93	18
30	0,17254	0,17266	4	4	0	185,52	12

usw.

7.5. Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	h	k	l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	0,00909	0,00913	0	0	2	806,79	16
2	0,02199	0,02208	1	0	1	518,80	4
3	0,03945	0,03958	1	1	0	387,49	31
4	0,04034	0,04034	1	0	3	383,82	82
5	0,04851	0,04872	1	1	2	349,26	4
6	0,07600	0,07611	1	1	4	279,43	44
7	0,07920	0,07917	2	0	0	273,98	63
8	0,08215	0,08219	0	0	6	268,90	18
9	0,08828	0,08830	2	0	2	259,43	10
10	0,10128	0,10124	2	1	1	242,28	3
11	0,11910	0,11921	2	1	3	223,00	100
12	0,12175	0,12177	1	1	6	220,92	29
13	0,13156	0,13166	1	0	7	212,46	3
14	0,14596	0,14611	0	0	8	201,68	11
15	0,15599	0,15604	2	1	5	195,16	23
16	0,15819	0,15833	2	2	0	193,74	34
17	0,16119	0,16136	2	0	6	191,91	15
18	0,18545	0,18569	1	1	8	178,90	10
19	0,19778	0,19792	3	1	0	173,28	64
20	0,20485	0,20471	1	0	9	170,38	21
21	0,22514	0,22528	2	0	8	162,42	7
22	0,24034	0,24052	2	2	6	157,19	16
23	0,27764	0,27784	3	2	3	146,25	15
24	0,28008	0,28011	3	1	6	145,66	42
25	0,28387	0,28388	2	1	9	144,69	16
26	0,29609	0,29603	1	0	11	141,69	8
27	0,30443	0,30445	2	2	8	139,71	3
28	0,31669	0,31667	4	0	0	136,99	5
29	0,32864	0,32875	0	0	12	134,45	2
30	0,35709	0,35701	4	1	3	129,02	11

usw.

7.6. Auswertung der Guinieraufnahme von $(\text{NH}_4)_2\text{PtJ}_6$

Nr.	$\sin^2\theta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	h	k	l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	0,01418	0,01432	1	1	1	644,21	62
2	0,01895	0,01909	2	0	0	557,95	88
3	0,05248	0,05249	3	1	1	336,48	23
4	0,05707	0,05727	2	2	2	322,13	74
5	0,07612	0,07635	4	0	0	278,99	100
6	0,09047	0,09067	3	3	1	256,02	7
7	0,09514	0,09544	4	2	0	249,54	62
8	0,12868	0,12885	5	1	1	214,76	23
9	0,15252	0,15271	4	4	0	197,27	76
10	0,16691	0,16702	5	3	1	188,63	28
11	0,17164	0,17180	6 4	0 4	0 2	185,99	39
12	0,20517	0,20521	5	3	3	170,18	9
13	0,20977	0,20997	6	2	2	168,24	18
14	0,22894	0,22906	4	4	4	161,07	24
15	0,24322	0,24338	5 7	5 1	1 1	156,26	12
16	0,24804	0,24815	6	4	0	154,75	10
17	0,28132	0,28156	5 7	5 3	3 1	145,28	7
18	0,30523	0,30542	8	0	0	139,49	5
19	0,32472	0,32451	8 6	2 4	0 4	135,33	13
20	0,35769	0,35791	5 7	5 5	5 1	128,86	2
21	0,38189	0,38179	8	4	0	124,76	3

7.7. Auswertung der Guinieraufnahme von PtJ_{3,95}

Nr.	$\sin^2\vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$	h	k	l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	0,05627	0,05645	2	0	4	324,46	24
2	0,07483	0,07503	2	2	0	281,43	100
3	0,13272	0,13258	3	2	3	211,72	7
4	0,14972	0,15007	4	0	0	199,00	71
5	0,22536	0,22550	4	0	8	162,23	42

7.8. Auswertung der Guinieraufnahme von PtJ_{3,8}

Nr.	$\sin^2\vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$	h	k	l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	0,01876	0,01878	0	0	2	562,50	8
2	0,05647	0,05630	2	0	2	324,90	29
3	0,06573	0,06568	2	1	2	300,81	7
4	0,07545	0,07513	0	0	4	281,25	100
5	0,15023	0,15016	2	2	4	198,94	68
6	0,20664	0,20656	2	0	6	169,62	12
7	0,22685	0,22710	4	0	4	162,45	35
8	0,30988	0,30990	1	0	8	138,48	5
9	0,38039	0,38034	0	0	9	125,00	18

7.9. Auswertung der Guinieraufnahme von PtJ_{3,64}

Nr.	$\sin^2\vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$	h	k	l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	0,05695	0,05697	2	2	2	322,97	36
2	0,07593	0,07596	4	0	0	279,70	100
3	0,15188	0,15193	4	4	0	197,78	75
4	0,20906	0,20890	6	2	2	168,67	8
5	0,22777	0,22789	4	4	4	161,48	29
6	0,30408	0,30386	8	0	0	139,85	7
7	0,37979	0,37982	8	4	0	125,08	30

7.10. Auswertung der Guinieraufnahme von PtJ_{2,8}

Nr.	$\sin^2\vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$	h	k	l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	0,01876	0,01894	1	1	0	562,86	47
2	0,05646	0,05645	2	0	4	324,46	29
3	0,07490	0,07503	2	2	0	281,43	100
4	0,13260	0,13258	3	2	3	211,72	5
5	0,15108	0,15125	4	0	1	198,22	88
6	0,22590	0,22580	4	0	8	162,23	19

7.11. Auswertung der Guinieraufnahme von $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{py}$

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$d_{\text{gem.}}$	Int.
1	0,00835	843,82	58
2	0,00880	821,87	44
3	0,00993	773,73	3
4	0,01105	733,39	10
5	0,01223	693,80	9
6	0,01331	668,22	100
7	0,01412	648,70	73
8	0,01466	636,63	26
9	0,02566	481,28	6
10	0,02770	463,17	20
11	0,02961	447,96	2
12	0,03081	438,17	3
13	0,03334	422,19	36
14	0,03688	401,42	8
15	0,04221	375,22	37
16	0,04430	366,25	9
17	0,04519	362,65	10
18	0,04680	356,35	6
19	0,05062	342,63	38
20	0,05619	325,22	8
21	0,05820	319,56	19
22	0,06045	313,54	13
23	0,06885	293,80	20
24	0,07026	290,84	28
25	0,07132	288,66	23
26	0,09283	253,01	9
27	0,09663	248,00	39
28	0,09898	245,03	14

usw.

7.12. Auswertung der Guinieraufnahme der "grünen Kristalle"

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$d_{\text{gem.}}$	Int.
1	0,01244	691,05	100
2	0,01323	670,21	91
3	0,01945	552,75	33
4	0,03240	428,26	14
5	0,03372	419,82	3
6	0,03850	392,91	67
7	0,04040	383,54	19
8	0,05075	342,20	20
9	0,05244	336,63	36
10	0,05370	332,67	47
11	0,07798	276,05	39
12	0,08083	271,16	82
13	0,08878	258,73	32
14	0,09063	256,07	4
15	0,09276	253,12	39
16	0,09424	251,12	33
17	0,09547	249,50	4
18	0,11444	227,88	15
19	0,11584	226,50	12
20	0,11918	223,30	10
21	0,12130	221,35	10
22	0,12839	215,15	19
23	0,13063	213,29	23
24	0,13529	209,59	5
25	0,15419	196,32	39
26	0,16101	192,12	19
27	0,16288	191,02	16
28	0,17420	184,70	13

usw.

7.13. Strukturfaktoren des trans-Ptpy₂D₂

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-16	0	16	10.94	11.38	-13	1	3	10.99	11.36
-14	0	16	31.15	-33.07	-11	1	3	25.77	-25.29
-12	0	16	15.32	16.41	-9	1	3	37.81	37.13
-10	0	16	3.67	-3.61	-7	1	3	19.67	-17.44
-8	0	16	25.51	25.51	-5	1	3	24.30	20.30
-6	0	16	23.16	-22.29	-3	1	3	57.90	-51.42
-2	0	16	9.17	-8.54	-1	1	3	35.99	31.42
0	0	16	22.05	19.91	1	1	3	11.14	-10.69
2	0	16	9.33	-9.12	3	1	3	38.88	41.86
1	1	0	24.98	27.17	5	1	3	39.65	-42.99
5	1	0	23.19	-28.24	7	1	3	14.48	14.84
9	1	0	19.88	22.81	9	1	3	13.49	-14.13
11	1	0	5.13	5.09	11	1	3	18.48	18.64
13	1	0	10.46	-10.94	13	1	3	9.68	-8.89
15	1	0	6.80	-6.56	15	1	3	4.63	4.64
-17	1	1	7.50	6.90	-19	1	4	7.02	-6.62
-15	1	1	17.43	-16.02	-17	1	4	6.04	-5.71
-13	1	1	15.93	15.78	-15	1	4	8.98	8.92
-11	1	1	10.20	-9.96	-13	1	4	15.59	16.74
-9	1	1	24.79	25.95	-11	1	4	6.84	-7.48
-7	1	1	33.01	-35.29	-9	1	4	30.58	-29.88
-5	1	1	14.31	13.05	-5	1	4	42.26	38.80
1	1	1	47.44	-49.64	-3	1	4	20.94	17.84
3	1	1	26.79	29.35	-1	1	4	40.76	-38.44
5	1	1	34.52	-40.23	1	1	4	18.66	-20.23
7	1	1	27.46	31.18	3	1	4	16.99	18.14
9	1	1	9.38	-10.04	5	1	4	19.09	21.52
11	1	1	12.20	12.96	7	1	4	2.57	-2.49
13	1	1	17.86	-17.19	9	1	4	14.72	-15.70
15	1	1	9.34	8.70	11	1	4	3.00	-2.69
17	1	1	5.51	-4.70	13	1	4	7.49	7.10
-17	1	2	7.42	6.65	15	1	4	3.82	3.05
-15	1	2	7.34	6.98	-19	1	5	10.47	-10.03
-13	1	2	9.44	-9.94	-17	1	5	12.04	11.84
-11	1	2	18.93	-19.15	-15	1	5	7.90	-7.87
-9	1	2	6.40	7.13	-13	1	5	20.18	20.06
-7	1	2	35.80	37.02	-11	1	5	36.03	-35.73
-5	1	2	9.44	8.87	-9	1	5	26.61	24.87
-1	1	2	39.96	-35.96	-7	1	5	25.82	-23.44
1	1	2	27.39	30.12	-5	1	5	49.53	44.03
3	1	2	42.16	47.01	-3	1	5	40.25	-34.88
5	1	2	9.80	-10.68	-1	1	5	21.91	18.60
7	1	2	27.12	-30.14	1	1	5	32.34	-32.92
11	1	2	14.24	14.03	3	1	5	33.41	35.70
13	1	2	6.75	6.33	5	1	5	16.30	-16.89
15	1	2	6.49	-5.75	7	1	5	13.91	14.53
17	1	2	4.91	-3.62	9	1	5	19.54	-19.58
-19	1	3	5.41	-5.11	11	1	5	11.72	11.21
-17	1	3	14.31	13.54	13	1	5	4.72	-4.61
-15	1	3	15.66	-15.61	15	1	5	6.54	5.98

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	31.05	-37.15	2	0	6	61.54	-66.48
4	0	0	18.25	-21.93	4	0	6	15.62	15.82
6	0	0	47.04	-56.53	8	0	6	26.59	27.17
8	0	0	40.37	45.35	10	0	6	19.36	-18.51
10	0	0	4.92	5.34	14	0	6	5.47	-4.93
12	0	0	10.59	11.25	-20	0	8	15.52	15.77
14	0	0	26.08	-25.90	-18	0	8	2.63	-2.67
16	0	0	7.78	7.91	-16	0	8	10.71	10.68
-18	0	2	6.32	-6.09	-14	0	8	40.19	-39.62
-16	0	2	25.43	24.17	-12	0	8	18.11	17.27
-14	0	2	14.25	-13.97	-10	0	8	8.37	8.53
-10	0	2	36.52	-38.77	-8	0	8	49.24	47.40
-8	0	2	49.69	53.27	-6	0	8	65.03	-65.37
-6	0	2	4.47	4.39	-4	0	8	5.57	4.20
-4	0	2	11.76	8.58	-2	0	8	18.69	-16.13
-2	0	2	63.21	-72.65	0	0	8	53.42	54.05
0	0	2	42.23	43.78	2	0	8	19.03	-18.23
2	0	2	11.11	-8.75	6	0	8	25.53	-25.28
4	0	2	47.51	56.02	8	0	8	22.25	21.41
6	0	2	49.51	-58.19	12	0	8	4.49	4.68
8	0	2	5.29	4.38	-20	0	10	3.27	3.39
10	0	2	5.91	-6.07	-18	0	10	7.14	-7.27
12	0	2	25.86	26.10	-16	0	10	31.47	32.48
14	0	2	11.50	-11.04	-10	0	10	37.98	-35.73
-18	0	4	17.31	-16.46	-8	0	10	52.66	50.86
-16	0	4	17.07	17.08	-6	0	10	5.62	-3.51
-12	0	4	26.82	27.06	-4	0	10	13.04	12.39
-10	0	4	57.51	-60.26	-2	0	10	54.29	-55.40
-8	0	4	12.23	10.97	0	0	10	25.51	24.39
-4	0	4	75.11	82.89	2	0	10	6.23	5.66
-2	0	4	54.78	-49.28	6	0	10	14.50	-22.35
0	0	4	23.16	-24.64	8	0	10	3.51	3.43
2	0	4	37.84	-41.21	-20	0	12	5.28	5.12
4	0	4	58.62	66.71	-18	0	12	25.12	-25.56
6	0	4	7.32	-6.77	-16	0	12	19.12	19.77
8	0	4	5.29	4.85	-8	0	12	10.39	8.68
10	0	4	29.18	-29.49	-6	0	12	8.84	-8.15
12	0	4	15.13	14.07	-4	0	12	46.99	46.45
16	0	4	7.00	6.23	-2	0	12	29.55	-29.11
-20	0	6	15.39	15.05	2	0	12	14.23	-15.51
-18	0	6	13.43	-13.74	4	0	12	14.34	20.44
-16	0	6	3.81	-3.55	6	0	12	3.72	-4.04
-14	0	6	19.16	-18.56	-18	0	14	19.77	-20.66
-12	0	6	47.83	47.62	-16	0	14	3.49	3.60
-10	0	6	14.44	-12.43	-14	0	14	15.52	-15.21
-8	0	6	12.21	8.97	-4	0	14	26.64	31.14
-6	0	6	72.46	-75.86	-2	0	14	4.49	-4.79
-4	0	6	57.91	53.54	0	0	14	12.98	12.76
-2	0	6	13.85	14.82	2	0	14	23.83	-22.60
0	0	6	28.95	28.03	4	0	14	7.29	7.27

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-17	1	6	10.81	-10.49	1	1	9	16.77	-15.75
-15	1	6	7.50	-7.57	3	1	9	9.91	9.54
-13	1	6	14.50	14.63	9	1	9	6.44	-6.68
-11	1	6	20.26	19.35	11	1	9	6.87	6.79
-9	1	6	10.42	-10.45	-17	1	10	12.23	12.42
-7	1	6	36.86	-34.76	-15	1	10	8.92	8.50
-3	1	6	36.63	33.60	-9	1	10	6.54	6.11
-1	1	6	19.12	19.33	-7	1	10	31.61	30.48
1	1	6	17.78	-18.84	-3	1	10	25.52	-25.19
3	1	6	24.36	-26.17	-1	1	10	9.31	-9.25
5	1	6	7.74	8.00	1	1	10	12.92	13.22
7	1	6	15.81	15.83	7	1	10	8.68	-8.06
11	1	6	7.84	-7.70	11	1	10	4.15	3.48
-19	1	7	12.57	-12.50	-19	1	11	8.71	-9.39
-17	1	7	7.34	8.05	-17	1	11	17.94	18.15
-15	1	7	12.17	-11.95	-15	1	11	18.20	-18.28
-13	1	7	27.06	25.31	-9	1	11	35.69	33.29
-11	1	7	21.32	-20.03	-7	1	11	20.10	-18.68
-9	1	7	19.02	16.64	-5	1	11	19.44	18.37
-7	1	7	47.14	-44.04	-3	1	11	33.38	-32.40
-5	1	7	48.45	45.29	-1	1	11	22.58	21.95
-3	1	7	16.91	-13.72	5	1	11	12.27	-12.99
-1	1	7	24.51	23.16	-19	1	12	8.55	-9.24
1	1	7	37.94	-38.70	-17	1	12	3.87	-3.81
3	1	7	18.70	18.38	-15	1	12	11.78	12.14
5	1	7	11.96	-12.26	-7	1	12	5.85	5.93
7	1	7	20.54	21.08	-5	1	12	19.17	18.10
9	1	7	14.18	-13.68	-3	1	12	5.74	5.72
-19	1	8	7.68	7.99	-1	1	12	16.20	-15.21
-17	1	8	5.88	5.86	1	1	12	9.27	-9.06
-15	1	8	10.55	-10.37	5	1	12	8.64	7.71
-13	1	8	17.61	-17.44	-19	1	13	14.70	-15.63
-11	1	8	10.16	10.26	-17	1	13	15.77	16.95
-9	1	8	27.52	26.74	-15	1	13	9.75	-9.98
-5	1	8	31.31	-30.33	-3	1	13	20.77	-21.66
-3	1	8	15.55	-14.65	-1	1	13	11.15	11.12
-1	1	8	27.51	27.07	3	1	13	15.49	14.56
1	1	8	17.40	18.17	5	1	13	6.16	-5.58
3	1	8	13.06	-13.28	7	1	13	4.88	4.28
5	1	8	15.26	-14.65	-17	1	14	10.51	-10.87
7	1	8	2.36	1.72	-15	1	14	8.12	-7.75
9	1	8	9.77	9.67	-13	1	14	9.66	9.60
-19	1	9	7.37	-7.83	-3	1	14	14.64	14.41
-17	1	9	12.23	12.56	-1	1	14	6.17	5.34
-11	1	9	14.13	-12.12	1	1	14	7.98	-7.01
-9	1	9	33.04	30.87	3	1	14	7.07	-5.59
-7	1	9	36.39	-33.34	-17	1	15	9.56	10.14
-5	1	9	21.00	18.21	-15	1	15	15.73	-16.19
-3	1	9	29.41	-27.99	-13	1	15	23.24	23.87
-1	1	9	34.64	34.53	-11	1	15	15.62	-15.87

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-1	1	15	14.79	13.94	16	2	2	11.05	-9.81
1	1	15	15.94	-15.04	-18	2	3	5.36	4.70
3	1	15	7.64	7.81	-14	2	3	7.07	-7.03
5	1	15	5.01	-5.15	-12	2	3	8.49	-8.61
-15	1	16	9.65	-9.85	-10	2	3	6.87	6.14
-13	1	16	8.15	-7.84	-8	2	3	16.02	15.74
-11	1	16	9.55	9.47	-2	2	3	17.36	-16.28
-9	1	16	11.55	11.26	0	2	3	17.93	16.73
-7	1	16	4.29	-4.12	2	2	3	16.33	17.97
-5	1	16	12.59	-12.09	4	2	3	7.50	-7.73
-1	1	16	8.90	7.55	6	2	3	10.61	-12.02
-17	1	17	9.79	11.33	10	2	3	7.61	7.71
-15	1	17	17.54	-19.35	12	2	3	4.78	4.39
-13	1	17	14.48	15.72	14	2	3	4.51	-3.76
-11	1	17	11.25	-11.91	-18	2	4	3.73	3.35
-9	1	17	18.91	19.22	-16	2	4	9.24	-9.32
-7	1	17	17.65	-17.27	-14	2	4	22.45	22.44
-5	1	17	7.14	7.00	-12	2	4	16.58	-15.63
-3	1	17	8.76	-8.25	-8	2	4	37.26	-33.46
-1	1	17	12.88	11.76	-4	2	4	8.84	-6.41
1	1	17	7.78	-7.39	-2	2	4	25.89	22.40
2	2	0	35.77	38.26	0	2	4	48.59	-48.72
10	2	0	23.45	25.52	2	2	4	19.28	20.13
12	2	0	15.88	-16.91	4	2	4	6.35	-6.09
14	2	0	4.43	4.20	6	2	4	26.16	27.15
16	2	0	7.59	-7.27	8	2	4	22.82	-23.74
-16	2	1	4.99	-4.29	10	2	4	5.05	5.03
-14	2	1	5.39	-4.95	14	2	4	10.45	10.02
-12	2	1	5.12	4.98	-16	2	5	7.25	6.31
-10	2	1	12.89	13.26	-14	2	5	6.10	6.54
-6	2	1	21.54	-20.93	-12	2	5	9.24	-8.82
2	2	1	10.08	-10.58	-10	2	5	15.14	-13.92
4	2	1	18.47	-21.53	-6	2	5	26.37	23.93
8	2	1	14.39	15.60	-4	2	5	5.21	5.28
10	2	1	4.62	4.70	-2	2	5	24.31	-22.93
12	2	1	6.11	-5.30	0	2	5	11.86	-12.55
14	2	1	6.53	-6.02	2	2	5	6.01	6.33
-18	2	2	7.94	7.23	4	2	5	17.73	19.10
-16	2	2	3.54	-3.24	8	2	5	11.62	-11.39
-14	2	2	14.48	14.33	-18	2	6	7.64	7.68
-12	2	2	24.39	-25.26	-16	2	6	17.33	-17.93
-10	2	2	11.71	10.56	-14	2	6	11.80	11.41
-8	2	2	10.16	-9.15	-12	2	6	6.99	-6.58
0	2	2	30.61	-25.17	-10	2	6	32.96	30.82
2	2	2	46.03	49.90	-8	2	6	42.57	-39.32
4	2	2	23.99	-25.56	-6	2	6	13.13	11.64
6	2	2	9.32	9.09	-4	2	6	15.61	-13.81
8	2	2	21.46	-23.37	-2	2	6	44.45	42.23
10	2	2	18.44	19.45	0	2	6	28.41	-28.35
14	2	2	6.89	6.49	2	2	6	5.87	5.02

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
4	2	6	18.49	-19.84	0	2	11	6.06	5.66
6	2	6	25.36	26.58	-18	2	12	5.49	6.16
8	2	6	8.94	-8.98	-16	2	12	10.91	-11.53
10	2	6	4.38	4.52	-14	2	12	24.21	24.66
-18	2	7	6.01	-5.82	-6	2	12	23.93	29.86
-16	2	7	3.54	-3.39	-2	2	12	10.72	10.73
-12	2	7	11.73	11.62	0	2	12	23.16	-23.19
-8	2	7	19.69	-18.43	2	2	12	13.75	13.46
-4	2	7	15.13	14.22	6	2	12	7.55	7.13
-2	2	7	13.56	12.60	-16	2	13	6.87	6.52
0	2	7	9.70	-9.75	-14	2	13	5.22	5.02
2	2	7	13.40	-13.54	-12	2	13	7.60	-6.91
4	2	7	4.83	4.78	-6	2	13	8.01	9.85
6	2	7	7.24	6.76	-4	2	13	4.89	5.16
8	2	7	2.61	2.44	-2	2	13	9.84	-9.16
-18	2	8	14.99	15.80	0	2	13	5.53	-5.15
-16	2	8	14.80	-14.66	2	2	13	3.17	3.02
-12	2	8	19.66	-17.77	-18	2	14	7.44	7.65
-10	2	8	38.63	34.58	-16	2	14	19.10	-20.04
-8	2	8	17.49	-15.36	-14	2	14	16.99	17.45
-6	2	8	13.69	11.79	-12	2	14	6.28	-6.53
-4	2	8	42.68	-39.70	-10	2	14	15.79	15.71
-2	2	8	30.85	30.25	-6	2	14	8.83	10.71
0	2	8	5.82	-4.54	-4	2	14	7.75	-7.90
2	2	8	16.35	15.71	-2	2	14	20.31	19.53
4	2	8	24.64	-24.77	0	2	14	15.23	-14.97
6	2	8	10.11	10.27	-16	2	15	2.77	-3.26
10	2	8	9.98	10.47	-14	2	15	5.51	5.81
12	2	8	6.94	-7.25	-12	2	15	8.72	8.69
-16	2	9	8.83	-8.10	-8	2	15	10.02	-9.69
-14	2	9	6.57	-6.11	-4	2	15	7.82	7.94
-6	2	9	17.34	-17.04	-16	2	16	13.66	-14.56
-4	2	9	6.12	-5.86	-14	2	16	6.32	7.04
-2	2	9	17.17	16.12	-12	2	16	14.59	-14.78
0	2	9	9.01	9.47	-10	2	16	22.04	22.05
8	2	9	6.93	6.57	-8	2	16	9.85	-10.39
-18	2	10	12.49	13.22	-6	2	16	5.63	5.70
-14	2	10	15.49	15.24	-4	2	16	16.05	-14.63
-6	2	10	33.77	29.94	-2	2	16	13.58	12.76
-4	2	10	32.20	-29.88	0	2	16	4.74	-4.90
-2	2	10	9.69	9.32	-10	2	17	6.50	6.81
0	2	10	14.08	-14.05	-6	2	17	7.59	-6.74
6	2	10	3.26	2.96	9	3	0	3.63	3.74
8	2	10	10.44	-9.53	13	3	0	3.87	-3.92
10	2	10	9.49	8.57	-13	3	1	9.69	-9.61
-18	2	11	6.68	7.06	-11	3	1	20.12	20.88
-16	2	11	3.78	3.75	-7	3	1	4.83	6.41
-14	2	11	5.06	-5.10	-3	3	1	23.16	25.67
-4	2	11	9.67	-10.39	-1	3	1	5.07	-3.54
-2	2	11	7.81	-7.92	1	3	1	26.59	24.19

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	3	1	32.89	-35.57	7	3	8	4.09	4.22
5	3	1	8.74	9.43	-17	3	9	10.27	-10.66
7	3	1	5.99	-5.88	-13	3	9	14.61	-13.91
9	3	1	20.01	20.60	-5	3	9	28.36	-28.64
11	3	1	12.24	-12.92	-3	3	9	21.09	20.42
15	3	1	7.15	-6.55	-1	3	9	4.09	-4.27
-3	3	2	6.10	-7.55	1	3	9	11.99	13.82
3	3	2	3.96	4.12	5	3	9	5.39	5.61
7	3	2	4.60	-4.73	7	3	9	4.02	-3.99
-15	3	3	6.98	7.67	9	3	9	9.74	8.85
-13	3	3	20.09	-18.66	-3	3	10	5.95	-5.49
-3	3	3	3.86	3.17	-15	3	11	8.12	9.10
-1	3	3	21.10	-17.74	-11	3	11	11.88	11.67
1	3	3	39.92	37.85	-7	3	11	16.10	21.47
3	3	3	12.85	-13.42	-3	3	11	4.60	4.62
5	3	3	4.82	4.81	-1	3	11	11.26	-11.45
7	3	3	20.72	-21.67	1	3	11	18.36	19.28
9	3	3	14.55	14.68	3	3	11	6.21	-6.73
13	3	3	6.70	6.33	7	3	11	7.67	-8.26
-5	3	4	5.73	5.92	-1	3	12	3.20	-2.87
-1	3	4	4.24	-4.15	-15	3	13	17.98	18.67
3	3	4	6.12	7.23	-13	3	13	11.23	-11.24
5	3	4	3.21	3.64	-11	3	13	4.32	4.30
7	3	4	4.96	-5.03	-9	3	13	18.11	-18.04
-15	3	5	16.20	16.33	-7	3	13	20.19	18.99
-9	3	5	26.99	-23.81	-5	3	13	5.41	-4.79
-5	3	5	5.83	-4.97	-3	3	13	9.46	9.29
-3	3	5	15.43	13.92	-1	3	13	18.37	-17.44
-1	3	5	33.66	-33.32	1	3	13	8.53	8.21
1	3	5	15.96	15.98	-15	3	15	10.90	11.31
3	3	5	5.08	-5.15	-13	3	15	4.62	-5.07
5	3	5	18.72	19.55	-11	3	15	13.81	13.63
7	3	5	17.31	-17.49	-9	3	15	18.77	-18.11
9	3	5	3.59	3.79	-7	3	15	6.01	6.21
-3	3	6	7.75	6.86	-5	3	15	6.17	-5.99
1	3	6	6.29	-6.45	-3	3	15	15.41	14.74
7	3	6	3.18	3.37	-1	3	15	9.32	-9.11
-15	3	7	12.67	11.89	-9	3	16	2.68	2.39
-11	3	7	18.71	16.71	-7	3	16	3.91	-3.12
-9	3	7	31.27	-28.77	-1	3	16	2.90	3.22
-7	3	7	11.04	9.78	-5	3	17	8.34	-12.32
-5	3	7	10.01	-9.41	2	4	0	15.17	-13.90
-3	3	7	33.07	32.02	4	4	0	11.43	12.07
-1	3	7	19.08	-18.33	6	4	0	9.37	-9.97
3	3	7	16.97	-17.20	8	4	0	10.07	11.55
5	3	7	19.85	19.80	10	4	0	9.07	-9.81
9	3	7	4.29	4.73	-12	4	1	3.30	2.69
-5	3	8	6.81	-5.79	-10	4	1	3.82	4.30
-1	3	8	4.83	4.79	-6	4	1	6.40	-7.39
3	3	8	4.26	-4.03	-4	4	1	2.94	-3.10

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
-2	4	1	9.79	8.08	-10	4	8	10.59	-10.21
0	4	1	7.07	6.87	-8	4	8	11.75	10.95
2	4	1	5.76	-5.86	-6	4	8	14.95	-13.19
4	4	1	6.89	-7.92	0	4	8	9.32	9.59
8	4	1	5.61	5.99	2	4	8	10.24	-10.82
12	4	1	4.21	-4.03	4	4	8	7.14	7.23
-14	4	2	5.33	-5.14	-10	4	9	6.92	6.83
-12	4	2	7.56	7.79	-8	4	9	3.03	-2.39
-10	4	2	8.70	-9.97	-6	4	9	8.49	-7.38
-6	4	2	10.29	-12.59	-2	4	9	6.64	6.12
-4	4	2	11.66	13.07	0	4	9	4.41	3.95
-2	4	2	14.56	-13.45	4	4	9	4.96	-4.77
0	4	2	17.89	15.38	-12	4	10	10.10	9.76
2	4	2	13.02	-13.10	-10	4	10	9.31	-9.04
4	4	2	8.62	9.53	-8	4	10	10.89	10.11
6	4	2	9.77	-10.76	-6	4	10	13.40	-12.51
8	4	2	9.58	10.07	-4	4	10	10.75	10.04
10	4	2	5.87	-5.91	-2	4	10	8.95	-8.85
2	4	3	6.45	6.93	0	4	10	9.98	10.80
6	4	3	6.60	-6.65	2	4	10	7.31	-7.84
10	4	3	4.57	4.33	6	4	10	4.87	-5.68
-14	4	4	7.30	-7.22	-12	4	11	3.55	-3.69
-6	4	4	11.40	-13.26	-10	4	11	2.74	2.41
-4	4	4	13.90	12.37	-8	4	11	4.45	4.05
-2	4	4	13.70	-13.02	-4	4	11	6.60	-6.24
2	4	4	11.45	-11.53	0	4	11	3.72	3.91
4	4	4	10.42	11.27	2	4	11	2.88	2.84
6	4	4	9.64	-10.58	-14	4	12	7.98	-8.27
8	4	4	6.37	6.58	-12	4	12	8.23	8.18
-6	4	5	7.33	7.54	-10	4	12	10.53	-9.86
-4	4	5	3.16	3.05	-8	4	12	10.59	10.26
-2	4	5	7.96	-7.88	-6	4	12	7.57	-7.51
0	4	5	7.19	-7.00	-4	4	12	8.63	8.16
2	4	5	6.16	6.80	-2	4	12	11.01	-10.54
4	4	5	4.73	5.14	0	4	12	7.54	7.48
8	4	5	4.39	-4.33	2	4	12	4.28	-4.37
-10	4	6	10.79	-10.29	-12	4	13	3.37	-2.95
-6	4	6	12.82	-11.65	-10	4	13	5.54	-4.91
-4	4	6	14.93	13.41	-6	4	13	6.86	6.11
-2	4	6	12.89	-12.44	-2	4	13	3.69	-3.12
0	4	6	8.85	8.83	0	4	13	3.13	-2.55
2	4	6	10.37	-10.91	-12	4	14	8.57	8.70
4	4	6	11.04	11.97	-10	4	14	10.63	-10.18
6	4	6	6.46	-6.79	-8	4	14	8.70	8.26
8	4	6	4.38	4.92	-6	4	14	6.49	-6.52
-4	4	7	8.61	7.37	-4	4	14	8.70	8.54
0	4	7	5.36	-5.13	-2	4	14	7.79	-7.73
2	4	7	3.90	-3.85	0	4	14	4.36	4.27
6	4	7	4.66	5.08	-4	4	15	3.18	2.91
-12	4	8	10.13	9.59	-9	5	1	7.15	7.89

H	K	L	F0	FC
-5	5	1	4.77	5.05
-3	5	1	7.85	-7.71
-1	5	1	13.57	11.85
1	5	1	7.65	-7.21
3	5	1	3.94	4.25
5	5	1	8.00	-8.44
7	5	1	7.60	8.48
9	5	1	3.61	-3.96
-5	5	3	5.77	6.13
-3	5	3	13.21	-11.51
5	5	3	8.40	-9.11
7	5	3	3.52	4.34
-11	5	5	6.96	-8.10
-5	5	5	11.09	10.52
3	5	5	8.60	9.43
5	5	5	4.86	-5.22
7	5	5	3.02	3.21
-9	5	7	4.34	4.61
-7	5	7	8.98	-8.84
-5	5	7	10.21	9.36
-3	5	7	4.85	-4.81
1	5	7	8.40	-9.23
3	5	7	4.72	5.43
-9	5	9	8.49	8.08
-7	5	9	10.47	-9.32
-5	5	9	5.68	5.11
-3	5	9	5.73	-5.19
-1	5	9	9.80	8.54
1	5	9	6.58	-6.37
-7	5	11	5.52	-5.06
-5	5	11	4.09	4.42
-1	5	11	5.77	6.33
0	6	0	6.23	-5.34
-2	6	2	6.88	5.99

7.14. Strukturfaktoren des $(C_5H_6N)_2PtJ_6$

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	13.02	13.43	4	0	4	1.68	-1.43
4	0	0	16.63	17.83	6	0	4	6.57	6.46
6	0	0	18.64	18.66	8	0	4	3.58	3.61
8	0	0	0.66	-0.44	10	0	4	1.27	1.31
10	0	0	6.97	6.87	-10	0	5	7.63	7.77
12	0	0	1.30	1.35	-8	0	5	15.54	15.60
-12	0	1	1.62	1.59	-6	0	5	5.19	5.29
-10	0	1	15.03	15.23	-4	0	5	13.22	12.85
-8	0	1	7.74	8.07	-2	0	5	7.93	7.88
-6	0	1	20.67	20.98	0	0	5	0.61	0.03
-4	0	1	36.67	36.68	2	0	5	12.28	12.34
-2	0	1	11.22	11.43	4	0	5	3.52	3.25
2	0	1	9.60	9.59	6	0	5	10.46	10.51
4	0	1	5.00	4.81	8	0	5	12.40	12.80
6	0	1	12.92	12.89	-8	0	6	8.03	7.99
8	0	1	1.54	1.44	-6	0	6	0.83	0.67
10	0	1	10.96	10.86	-4	0	6	6.40	6.48
12	0	1	7.52	7.37	-2	0	6	12.44	12.46
-12	0	2	3.31	3.14	0	0	6	7.44	6.88
-10	0	2	13.98	13.98	2	0	6	13.53	19.64
-8	0	2	11.26	10.95	4	0	6	13.33	13.95
-6	0	2	7.64	7.63	6	0	6	9.54	9.21
-4	0	2	14.70	14.99	8	0	6	8.46	8.48
-2	0	2	1.27	-0.81	-6	0	7	7.63	7.97
0	0	2	18.37	18.20	-4	0	7	10.56	10.38
2	0	2	15.75	15.81	-2	0	7	18.16	17.85
4	0	2	11.82	11.71	0	0	7	10.22	10.37
6	0	2	24.76	25.12	2	0	7	12.40	11.87
8	0	2	10.20	10.13	4	0	7	4.53	4.63
10	0	2	10.81	10.84	6	0	7	0.90	0.64
12	0	2	6.94	6.93	-4	0	8	6.33	6.48
-12	0	3	0.73	1.11	-2	0	8	9.39	9.15
-10	0	3	6.77	6.58	0	0	8	0.97	-0.23
-8	0	3	4.48	4.65	2	0	8	3.03	2.97
-6	0	3	2.21	1.92	3	1	0	6.88	6.26
-4	0	3	20.99	21.50	5	1	0	14.15	14.10
-2	0	3	13.63	13.61	7	1	0	5.62	-5.53
0	0	3	27.73	27.95	9	1	0	1.22	-1.00
2	0	3	28.18	30.05	11	1	0	3.24	3.31
4	0	3	12.94	13.15	-11	1	1	3.80	3.81
6	0	3	19.68	19.95	-9	1	1	8.45	8.51
8	0	3	4.16	3.97	-7	1	1	6.15	5.88
10	0	3	1.25	1.32	-5	1	1	19.26	20.01
-10	0	4	6.13	6.35	-3	1	1	1.84	1.86
-8	0	4	12.91	13.18	-1	1	1	8.35	7.77
-6	0	4	10.29	10.27	1	1	1	7.79	7.74
-4	0	4	27.77	28.07	3	1	1	17.74	-18.22
-2	0	4	17.38	17.55	5	1	1	3.77	3.58
0	0	4	15.42	14.95	7	1	1	0.75	-0.65
2	0	4	18.22	19.15	9	1	1	0.87	0.35

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
11	1	1	9.02	9.12	-1	1	6	1.17	0.94
-11	1	2	6.13	6.13	1	1	6	7.89	7.91
-9	1	2	9.46	9.68	3	1	6	12.49	12.45
-7	1	2	4.50	-4.54	5	1	6	3.63	3.72
-5	1	2	8.01	7.34	7	1	6	8.94	9.28
-3	1	2	5.51	-5.41	-7	1	7	5.24	5.36
-1	1	2	12.41	-12.90	-5	1	7	1.80	1.88
1	1	2	9.24	9.09	-3	1	7	12.03	12.01
3	1	2	4.60	-4.23	-1	1	7	7.53	7.44
5	1	2	12.86	12.82	1	1	7	3.64	3.49
7	1	2	12.76	12.69	3	1	7	7.52	7.77
9	1	2	2.31	2.73	5	1	7	2.63	-2.56
11	1	2	8.57	8.84	-3	1	8	3.61	3.34
-11	1	3	1.64	-1.75	-1	1	8	1.32	1.89
-9	1	3	4.83	4.76	1	1	8	4.10	-4.12
-7	1	3	7.33	-7.27	0	2	0	22.64	23.31
-5	1	3	3.25	2.83	2	2	0	0.66	0.06
-3	1	3	8.00	7.96	4	2	0	3.88	3.69
-1	1	3	1.53	1.17	6	2	0	3.80	3.75
1	1	3	23.83	24.23	8	2	0	8.33	-8.41
3	1	3	9.41	9.27	10	2	0	2.26	2.21
5	1	3	6.75	6.85	12	2	0	1.41	-1.55
7	1	3	8.04	8.19	-12	2	1	1.60	-1.55
9	1	3	3.25	-3.27	-10	2	1	7.93	8.13
11	1	3	2.60	2.38	-8	2	1	1.12	0.99
-11	1	4	2.32	-2.20	-6	2	1	8.55	8.46
-9	1	4	8.11	8.20	-4	2	1	13.56	13.54
-7	1	4	3.61	3.62	-2	2	1	7.35	-7.25
-5	1	4	8.39	8.52	0	2	1	5.10	4.76
-3	1	4	17.85	17.80	2	2	1	11.85	-12.09
-1	1	4	2.46	2.28	4	2	1	11.47	-11.53
1	1	4	9.01	9.08	6	2	1	2.65	2.16
3	1	4	1.87	-1.75	8	2	1	5.51	-5.68
5	1	4	5.15	-5.37	10	2	1	5.27	5.29
7	1	4	3.37	3.26	12	2	1	4.23	4.41
9	1	4	2.84	-2.87	-12	2	2	1.17	0.55
-9	1	5	8.58	8.69	-10	2	2	8.48	8.31
-7	1	5	5.39	5.33	-8	2	2	1.09	1.00
-5	1	5	0.94	0.61	-6	2	2	3.93	-3.99
-3	1	5	5.27	5.30	-4	2	2	1.48	0.97
-1	1	5	9.40	-9.32	-2	2	2	18.68	-19.46
1	1	5	0.97	-0.58	0	2	2	3.73	-3.36
3	1	5	1.35	2.01	2	2	2	0.33	-0.70
5	1	5	0.79	-0.32	4	2	2	2.30	-2.50
7	1	5	9.90	10.11	6	2	2	12.35	12.68
9	1	5	3.98	4.17	8	2	2	3.10	3.17
-9	1	6	2.12	2.27	10	2	2	6.13	6.17
-7	1	6	0.94	0.58	-10	2	3	1.37	1.26
-5	1	6	5.45	-5.62	-8	2	3	2.33	-2.29
-3	1	6	5.40	5.15	-6	2	3	8.91	-9.04

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
-4	2	3	5.30	5.39	9	3	0	2.69	2.59
-2	2	3	1.90	-2.01	11	3	0	4.79	4.81
0	2	3	9.30	9.30	-11	3	1	6.83	6.79
2	2	3	11.61	12.35	-9	3	1	11.25	11.36
4	2	3	1.17	0.34	-1	3	1	9.00	13.44
6	2	3	10.07	9.91	-5	3	1	25.51	26.24
8	2	3	1.89	-1.90	-3	3	1	15.36	15.55
10	2	3	2.46	-2.21	-1	3	1	13.39	13.44
-10	2	4	1.35	1.14	1	3	1	16.39	16.57
-8	2	4	5.15	5.20	3	3	1	1.22	-0.82
-6	2	4	0.71	0.63	5	3	1	10.02	9.89
-4	2	4	13.77	13.77	7	3	1	4.48	4.47
-2	2	4	2.57	2.74	9	3	1	4.76	4.49
0	2	4	0.90	0.60	11	3	1	10.06	10.01
2	2	4	5.73	5.45	-11	3	2	6.98	6.88
4	2	4	10.34	-10.93	-9	3	2	12.88	12.83
6	2	4	1.35	-1.22	-7	3	2	3.93	3.93
8	2	4	1.25	-0.95	-5	3	2	12.01	11.82
10	2	4	1.20	-1.52	-3	3	2	4.32	4.87
-10	2	5	3.16	3.25	-1	3	2	3.39	3.40
-8	2	5	8.42	8.27	1	3	2	16.93	17.10
-6	2	5	3.23	-3.09	3	3	2	5.60	5.50
-4	2	5	2.11	2.03	5	3	2	17.73	17.93
-2	2	5	3.56	-3.60	7	3	2	15.74	15.68
0	2	5	10.93	-11.01	9	3	2	6.01	6.03
2	2	5	1.64	1.29	11	3	2	9.34	9.54
4	2	5	3.98	-4.07	-11	3	3	1.60	1.75
6	2	5	3.94	4.10	-9	3	3	7.18	7.08
8	2	5	7.39	7.48	-7	3	3	0.83	-0.56
-8	2	6	2.09	2.20	-5	3	3	10.55	10.62
-6	2	6	6.06	-6.05	-3	3	3	15.14	15.20
-4	2	6	2.53	-2.43	-1	3	3	10.67	10.88
-2	2	6	2.32	2.32	1	3	3	27.86	28.88
0	2	6	1.68	-1.59	3	3	3	16.04	15.71
2	2	6	10.19	10.43	5	3	3	12.06	12.31
4	2	6	5.74	5.98	7	3	3	11.34	11.27
6	2	6	4.42	4.45	9	3	3	0.83	0.25
8	2	6	5.29	5.44	-9	3	4	10.57	10.81
-6	2	7	1.53	1.60	-7	3	4	8.27	8.28
-4	2	7	3.52	3.49	-5	3	4	13.70	14.00
-2	2	7	9.42	9.54	-3	3	4	22.17	22.48
0	2	7	1.35	2.08	-1	3	4	10.35	10.26
2	2	7	5.17	5.23	1	3	4	15.11	15.51
4	2	7	0.83	0.21	3	3	4	5.75	5.56
-2	2	8	3.00	3.04	5	3	4	1.06	0.95
0	2	8	5.01	-4.84	7	3	4	6.42	6.28
1	3	0	28.64	29.47	9	3	4	0.90	-0.10
3	3	0	11.27	11.41	-9	3	5	10.79	10.88
5	3	0	18.87	19.24	-7	3	5	9.24	9.22
7	3	0	3.61	3.43	-5	3	5	6.32	6.21

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-3	3	5	10.87	10.97	-4	4	3	10.85	10.72
-1	3	5	0.83	-0.46	-2	4	3	6.42	6.15
1	3	5	6.44	6.27	0	4	3	14.73	14.77
3	3	5	7.27	7.05	2	4	3	17.54	17.60
5	3	5	4.20	3.76	4	4	3	6.80	6.81
7	3	5	12.04	12.21	6	4	3	11.30	11.29
-7	3	6	4.32	4.37	8	4	3	2.45	2.27
-5	3	6	0.73	0.30	10	4	3	0.83	0.49
-3	3	6	9.95	10.08	-8	4	4	7.95	8.02
-1	3	6	6.43	6.47	-6	4	4	5.44	5.43
1	3	6	11.42	11.41	-4	4	4	16.00	16.23
3	3	6	15.28	15.80	-2	4	4	10.24	10.21
5	3	6	7.15	7.48	0	4	4	7.51	7.37
7	3	6	9.79	9.43	2	4	4	3.41	9.29
-5	3	7	5.59	5.78	4	4	4	2.32	-2.51
-3	3	7	14.02	14.10	6	4	4	3.04	2.95
-1	3	7	11.31	11.64	8	4	4	1.80	1.78
1	3	7	7.63	8.03	-8	4	5	3.63	3.63
3	3	7	9.14	9.13	-6	4	5	2.82	2.90
0	4	0	23.00	22.99	-4	4	5	6.84	6.76
2	4	0	10.76	10.63	-2	4	5	2.69	2.45
4	4	0	12.34	12.29	0	4	5	2.41	-2.27
6	4	0	7.63	7.61	2	4	5	6.50	6.06
8	4	0	2.52	-2.30	4	4	5	1.66	1.43
10	4	0	4.50	4.67	6	4	5	6.54	6.55
-10	4	1	8.44	8.44	8	4	5	7.83	7.79
-8	4	1	6.12	6.23	-6	4	6	0.90	-1.06
-6	4	1	13.12	13.23	-4	4	6	2.57	2.59
-4	4	1	15.72	15.54	-2	4	6	6.60	6.53
-2	4	1	5.01	4.81	0	4	6	3.92	4.14
0	4	1	14.27	14.61	2	4	6	12.22	12.50
2	4	1	0.75	-0.50	4	4	6	8.07	7.76
4	4	1	1.39	-1.34	6	4	6	6.34	6.52
6	4	1	7.23	7.23	-2	4	7	11.46	11.69
8	4	1	0.97	-0.19	0	4	7	5.33	5.09
10	4	1	6.75	6.89	2	4	7	7.43	7.67
-10	4	2	9.40	9.76	1	5	0	7.25	7.22
-8	4	2	4.47	4.26	3	5	0	3.02	-2.97
-6	4	2	3.09	3.06	5	5	0	4.06	4.03
-4	4	2	8.69	8.87	7	5	0	3.34	-3.76
-2	4	2	5.02	-5.41	9	5	0	2.45	-2.34
0	4	2	6.32	5.98	-3	5	1	3.80	3.92
2	4	2	7.73	7.49	-7	5	1	1.00	-0.01
4	4	2	5.48	5.33	-5	5	1	9.03	8.98
6	4	2	15.10	15.25	-3	5	1	0.61	0.07
8	4	2	6.34	6.13	-1	5	1	3.06	-2.97
10	4	2	6.82	6.87	1	5	1	1.62	-1.49
-10	4	3	3.45	3.62	3	5	1	10.97	-11.15
-8	4	3	2.37	2.57	5	5	1	1.79	-1.62
-6	4	3	1.27	-1.19	7	5	1	2.55	-2.36

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	5	1	1.30	-0.89	0	6	1	3.33	9.70
-9	5	2	4.81	4.79	2	6	1	1.38	2.04
-7	5	2	3.41	-3.17	4	6	1	1.06	0.95
-5	5	2	1.03	-0.47	6	6	1	5.01	4.95
-3	5	2	7.03	-7.23	8	6	1	1.30	1.13
-1	5	2	9.33	-9.82	-8	6	2	4.60	4.34
1	5	2	0.30	0.34	-6	6	2	3.26	3.21
3	5	2	4.51	-4.56	-4	6	2	6.02	6.11
5	5	2	4.11	4.00	-2	6	2	1.15	-0.38
7	5	2	5.43	5.38	0	6	2	5.73	5.64
9	5	2	1.94	2.03	2	6	2	5.52	5.24
-9	5	3	0.83	0.86	4	6	2	5.03	5.13
-7	5	3	6.16	-6.23	6	6	2	11.85	11.86
-5	5	3	1.66	-1.50	8	6	2	5.08	5.04
-3	5	3	1.25	1.11	-8	6	3	2.29	2.12
-1	5	3	1.35	-1.17	-6	6	3	1.12	0.93
1	5	3	8.58	8.53	-4	6	3	8.60	8.59
3	5	3	2.25	1.30	-2	6	3	5.18	4.85
5	5	3	2.34	3.34	0	6	3	10.41	10.91
7	5	3	3.38	3.29	2	6	3	13.57	13.86
9	5	3	3.17	-3.33	4	6	3	5.91	5.86
-7	5	4	0.83	0.63	6	6	3	7.52	7.72
-5	5	4	3.58	3.81	-6	6	4	4.58	4.53
-3	5	4	6.80	6.46	-4	6	4	11.18	11.67
-1	5	4	2.18	-2.23	-2	6	4	9.29	9.26
1	5	4	2.86	3.22	0	6	4	5.91	6.22
3	5	4	3.11	-3.24	2	6	4	6.32	6.36
5	5	4	5.79	-5.75	4	6	4	0.35	0.16
7	5	4	0.83	0.54	6	6	4	3.10	3.03
-7	5	5	1.75	1.47	-4	6	5	5.21	5.50
-5	5	5	2.50	-2.29	-2	6	5	2.46	2.20
-3	5	5	1.30	0.92	0	6	5	0.75	0.11
-1	5	5	7.56	-7.59	2	6	5	5.11	5.17
1	5	5	3.70	-3.54	4	6	5	2.05	1.83
3	5	5	0.90	-1.03	1	7	0	13.62	13.77
5	5	5	1.62	-1.50	3	7	0	8.14	7.94
-5	5	6	5.05	-4.34	5	7	0	9.55	9.57
-3	5	6	0.75	0.67	7	7	0	3.14	3.20
-1	5	6	1.60	-1.38	-7	7	1	6.38	6.37
1	5	6	2.67	2.56	-5	7	1	12.43	12.57
3	5	6	6.40	6.61	-3	7	1	8.77	8.31
0	6	0	16.30	16.44	-1	7	1	8.32	8.41
2	6	0	8.61	8.81	1	7	1	8.59	8.37
4	6	0	8.31	8.91	3	7	1	1.90	1.75
6	6	0	6.44	6.36	5	7	1	5.50	5.90
8	6	0	0.71	-0.20	7	7	1	4.02	4.02
-8	6	1	5.37	5.32	-5	7	2	6.89	7.07
-6	6	1	9.33	9.34	-3	7	2	4.32	4.24
-4	6	1	11.87	11.88	-1	7	2	2.78	2.94
-2	6	1	5.11	4.95	1	7	2	8.70	8.94

H	K	L	FO	FC
3	7	2	6.13	5.43
5	7	2	8.84	8.79
-5	7	3	5.32	5.43
-3	7	3	8.60	8.64
-1	7	3	8.47	8.55
1	7	3	13.00	13.09
3	7	3	8.69	8.58
5	7	3	7.90	8.31
-5	7	4	11.02	11.12
-1	7	4	6.48	6.40
1	7	4	9.04	9.24
3	7	4	4.70	4.49
0	8	0	4.39	4.31
2	8	0	1.27	1.02
4	8	0	1.64	1.53
-4	8	1	3.30	3.27
-2	8	1	1.03	-0.99
0	8	1	1.12	0.82
2	8	1	2.74	-2.90
4	8	1	2.82	-2.91
-2	8	2	4.34	-4.39
0	8	2	1.48	-1.15

8. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde unter Anwendung thermoanalytischer und röntgenographischer Methoden versucht, Aufschluß über die verschiedenen, im komplizierten System Platin - Jod auftretenden Phasen zu erhalten. Ziel der Arbeit war es zunächst, reproduzierbare Darstellungsmethoden für analytisch reine Proben in präparativem Maßstab zu finden und für Strukturanalysen brauchbare Einkristalle zu züchten. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Methode des "Chemischen Transports" zur Herstellung kleiner Mengen von Einkristallen der Verbindungen α -PtJ₂, β -PtJ₂, Pt₃J₈ und PtJ₃ geeignet ist. Um sinnvolle Transportraten zu erzielen sind jedoch derart extreme Reaktionsbedingungen (Temperaturgradienten 950 $\longrightarrow$ 300°C; Joddrucke >3 bar, damit flüssiges Jod in der Wachstumszone) erforderlich, daß stets mehrere Platinjodide und Platinmetall nebeneinander transportiert wurden. Aus diesem Grund scheiterten Versuche, detaillierte Aussagen über die endotherm verlaufenden Transportmechanismen zu erhalten, doch lassen sich die Versuchsergebnisse zwanglos mit der Annahme deuten, daß in der Gasphase Oligomere des PtJ₂ enthalten sind.

Zur Herstellung größerer Probenmengen der verschiedenen Platinjodide ist der thermische Abbau von Platin(IV)-jodid bei Gegenwart von überschüssigem Jod im geschlossenen System am besten geeignet. Hierzu wurde aus Reihenversuchen ein Druck-Temperatur-Diagramm erarbeitet, das zur Bestimmung der einzelnen Stabilitätsbereiche dienen kann und aus dem sich definierte Reaktionsparameter ableiten lassen.

Erstmals im Simultanverfahren durchgeführte differentialthermische und thermogravimetrische Analysen führten, in Verbindung mit röntgenographischen Untersuchungen, zu einer weitgehenden Klärung des in der

Literatur sehr widersprüchlich beschriebenen thermischen Verhaltens der Platinjodide. So werden zum Beispiel α -, β - und γ -PtJ₄ auf unterschiedliche Weise abgebaut, da bei niederen Temperaturen vor Beginn der Jodabspaltung ein Modifikationswechsel kinetisch gehemmt ist.

Es konnte gezeigt werden, daß eine definierte Verbindung β -PtJ₄ nicht existiert. Die bisher als " β -PtJ₄" bezeichnete Phase enthält Perowskit-analoge PtJ_{6/2}-Baueinheiten mit, an Ca-Plätzen eingelagerten Jodatomen. Damit wird verständlich, daß ein Teil des Jods bereits bei Raumtemperatur unter Bildung nichtstöchiometrischer Verbindungen PtJ_{4-x} ($0 < x < 0,6$) abgegeben wird. Die Koinzidenz der starken Beugungslinien bei Röntgenpulveraufnahmen von Platin-Jod-Phasen verschiedener Zusammensetzung zeigt, daß Ordnungsvarianten dieser Grundbaueinheit die Strukturen der entsprechenden Platinjodide bestimmen.

Im zweiten Teil der Arbeit werden Untersuchungen an den, bei der Umsetzung von Platinjodiden mit Ammoniak bzw. Pyridin entstandenen Präparaten beschrieben. Einzelne Komponenten dieser, über Redoxreaktionen gebildeten Substanzgemische wurden mit Röntgenmethoden charakterisiert, anschließend synthetisiert und das thermische Verhalten sowie Schwingungsspektren diskutiert. Im System Platin - Jod - Ammoniak konnten Kristalle des Ammoniumjodids, NH₄J, des Dijodotetraamminplatin(II), PtJ₂·4NH₃ und des Diammoniumhexajodoplatinats(IV), (NH₄)₂PtJ₆ isoliert werden. Bei den Präparaten, die durch Reaktion von Platin, Jod und Pyridin gewonnen wurden, gelang der Nachweis von Dijodohexapyridinplatin(II), PtJ₂·6py, Dijodotetrapyridinplatin(II), PtJ₂·4py, trans-Dijodobispyridinplatin(II), Ptpy₂J₂, Tetrajodobispyridinplatin(IV), PtJ₄·2py und von Bispyridiniumhexajodoplatinat(IV), (C₅H₆N)₂PtJ₆.

Vollständige Röntgenstrukturanalysen wurden am trans-Dijodobispyridinplatin(II), Ptpy_2J_2 und am Bispyridiniumhexajodoplatinat(IV), $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{PtJ}_6$ durchgeführt. In den isolierten, transkonfigurierten Ptpy_2J_2 -Baueinheiten sind die Ebenen der Pyridinringe um $74,7^\circ$ gegenüber der quadratisch-planaren Koordinationsebene um das Pyridin verdreht. Die Verbindung kristallisiert in Form gelber, durchsichtiger Prismen, da die Packung der Moleküle keine Jod - Jod-Wechselwirkungen erlaubt. Im Gegensatz dazu werden in den kupferglänzenden Kristallen des aus PtJ_6^{2-} -Oktaedern und $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})^+$ -Molekülkationen aufgebauten $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{PtJ}_6$ sehr kurze J - J-Abstände von 352 pm gefunden, direkt vergleichbar mit den Abständen der J_2 -Hanteln im festen, elementaren Jod. Obgleich mit dem vorliegenden Datensatz eine Verfeinerung der Strukturparameter auf einen R-Wert von 0,0281 erreicht und selbst die Lage der Wasserstoffatome aus den Fourier-Synthesen bestimmt werden konnte, gelang es nicht, die Positionen der Kohlenstoff- und Stickstoffatome in den Pyridiniumringen zu unterscheiden, was auf eine statistische Orientierung schließen läßt.

9. Literaturverzeichnis

1. G.THIELE und K.BRODERSEN,
Fortschr. chem. Forsch. 10, 631 (1968)
2. K.BRODERSEN, G.THIELE und B.HOLLE,
Z. anorg. allg. Chem. 369, 154 (1969)
3. G.THIELE und P.WODITSCH,
Angew. Chem. 81, 706 (1969)
4. U.WIESE und H.G.v.SCHNERING,
Angew. Chem. 8, 158 (1970)
5. U.WIESE, H.SCHÄFER, H.G.v.SCHNERING, C.BRENDEL und K.RINKE
Angew. Chem. 82, 135 (1970)
6. H.SCHÄFER und U.WIESE,
J. Less-Common-Metals 24, 55 (1971)
7. M.F.PILBROW,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 270
8. Y.N.KUKUSHKHIN und E.S.POSTNIKOVA,
Zh. Prikl. Khim. 42, 2845 (1969)
9. D.M.ADAMS, P.J.CHANDLER und R.G.CHURCHILL,
J. Chem. Soc. A 1967, 1219
10. G.CLEMENTI,
Nuovo Cimento 2, 199 (1855)
11. L.LASSAIGNE,
J. Chim. med. 8, 708 (1832)
12. L.WÖHLER und F.MÖLLER,
Z. anorg. allg. Chem. 149, 380 (1925)
13. E.D.RUCHKIN und M.N.SOKOLOVA,
Russ. J. Inorg. Chem. 15, 1267 (1970)
14. S.A.SHCHUKAREV, T.A.TOLMACHEVA und G.M.SLAVUTSKAYA,
Z. Neorg. Khim. 9, 2501 (1964)
15. B.HOLLE,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1968

16. W.WEIGL,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1971
17. R.F.ROLSTEN,
"Iodide Metals and Metalliodides",
J.WILEY & SONS Inc., New York (1961)
18. A.A.GRINDBERG und F.M.FILINOV,
Bull. Acad. Sci. UdSSR 1937, 1245
19. G.W.WATT und R.E.McCARLEY,
J. Amer. Chem. Soc. 79, 4585 (1957)
20. K.D.BUSE, H.J.KELLER und D.NOTHE,
Z. Naturforsch. 31b, 194 (1976)
21. G.MROZEK,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1971)
22. K.BRODERSEN, G.THIELE und H.G.v.SCHNERING,
Z. anorg. allg. Chem. 337, 120 (1965)
23. U.WIESE,
Dissertation Universität Münster (1970)
24. P.WODITSCH,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1969)
25. H.SCHÄFER,
Z. anorg. allg. Chem. 357, 25 (1968)
26. H.SCHÄFER, U.WIESE, K.RINKE und K.BRENDEL,
Angew. Chem. 79, 244 (1967)
27. E.KRUSE,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg
28. H.SCHÄFER,
"Chemische Transportreaktionen",
Verlag Chemie, Weinheim (1962)
29. H.A.JONES, J.LANGMUIR und G.M.J.MACKAY,
Phys. Rev. 30, 201 (1927)
30. M.DEGNER,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg

31. W.MANCHOT und G.LEHMANN,
Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1224 (1930)
32. G.VAN PRAAGH und E.K.RIDEAL,
Proc. Roy. Soc. A 134, 394 (1931)
33. J.J.VAN LAAR,
Z. anorg. Chem. 104, 107 (1917)
34. J.KAMM,
Zulassungsarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1975)
35. C.H.HORTE und J.WIEGMANN,
Ber. dtsh. Ges. geolog. Wiss. B11, 239 (1966)
36. G.ADAM und F.H.MOLLER,
Kolloid-Z., Z. Polymere 192, 29 (1963)
37. H.J.BORCHARDT,
J. chem. Educ. 33, 103 (1956)
38. W.PETERS,
Chem. Ber. 42, 4826 (1909)
39. W.PETERS,
Z. anorg. Chem. 77, 137 (1912)
40. F.EPHRAIM und S.MILLMAN,
Chem. Ber. 50, 529 (1917)
41. A.HANTZSCH und F.ROSENBLATT,
Z. anorg. Chem. 187, 241 (1930)
42. H.REIHLEN und K.T.NESTLE,
Lieb. Ann. 447, 211 (1926)
43. J.REISET,
C. r. 18, 1100 (1844)
44. J.REISET,
Ann. Chim. Phys. 11, 417 (1844)
45. D.M.ADAMS und D.M.MORRIS,
J. chem. Soc. A 1969, 765 (1969)
46. P.T.CLEVE,
Svens. Akad. Hand. 10, 1 (1872)

47. J.J.TCHERNJAJEVA und W.S.ORLOVA,
Russ. J. Inorg. Chem. 6, 1272 (1961)
48. A.A.GRINDBERG und A.J.DOBROBORSKAJA,
Ber. Akad. Wiss. UdSSR 152, 615 (1963)
49. S.M.JOERGENSEN,
J. pr. Ch. 33, 489 (1886)
50. S.G.HEDIN,
Acta Univ. Lundensis 22, 1 (1886)
51. G.W.WATT, L.K.THOMPSON und A.J.PAPPAS,
Inorg. Chem. 11, 747 (1972)
52. R.D.CRAMEY, R.V.LINDSEY, C.T.PREWITT und U.G.STOLBERG,
J. Amer. Chem. Soc. 87, 658 (1965)
53. W.P.GRIFFITH, J.LEWIS und G.WILKINSON,
J. Chem. Soc. 1961, 775
54. C.BROSSET,
Arkiv. Kemi. Mineral. Geol. A 25, 19 (1948)
55. D.HALL und P.P.WILLIAMS,
Acta Cryst. 11, 624 (1958)
56. D.KAMMERER,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg
57. P.HAAKE und S.H.MASTIN,
J. Amer. Chem. Soc. 93, 6823 (1971)
58. I.BARSHAD,
J. Amer. Mineralogist 37, 667 (1952)
59. International Tables for X-Ray-Crystallography,
Kynoch Press, Birmingham (1962)
60. K.WEBER,
Acta Cryst. 25 B, 1174 (1969)
61. F.R.HARTLEY,
Quart. Rev. 2, 163 (1973)
62. P.COLAMARINO und P.L.ORIOLI,
J. Chem. Soc. Dalton 4, 1656 (1974)

63. B.ROSENBERG und L. VAN CAMP,
Cancer. Res. 30, 1799 (1970)
64. G.H.W.MILBURN und M.R.TRUTER,
J. Chem. Soc. A 1966, 1609 (1966)
65. D.S.MARTIN, L.D.HUNTER, R.KROENING und P.F.COLEY,
J. Amer. Chem. Soc. 93, 5433 (1971)
66. H.DUNKEN und W.HAASE,
Z. Chem. 4, 156 (1964)
67. P.A.KOZ'MIN, V.G.KUZNETZOV und Z.V.POPOVA,
Zh. Strukt. Khim. 6, 651 (1965)
68. R.STROMBERG,
Ark. Kemi 22, 29 (1964).
69. C.RERAT,
Acta Cryst. 15, 427 (1962)
70. A.J.SEREWICZ, B.K.ROBERTSON und E.A.MEYERS,
J. Phys. Chem. 69, 1915 (1965)
71. V.G.KUSNETSOV und P.A.KOZ'MIN,
Zh. Strukt. Khim. 4, 55 (1963)
72. C.H.KLINE und J.TURKEVICH.
J. Chem. Phys. 12, 300 (1944)
73. J.K.WILMSHURST und H.J.BERNSTEIN,
Canad. J. Chem. 35, 1185 (1957)
74. D.B.CUNLIFF-JONES,
Spectrochim. Acta 21, 747 (1965)
75. J.R.DURIG, B.R.MITCHELL, D.W.SINK und J.N.WILLIS,
Spectrochim. Acta 23 A, 1121 (1967)
76. P.BRAUNSTEIN und J.DEHAND,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 165
77. M.PFEFFER, P.BRAUNSTEIN und J.DEHAND,
Spectrochim. Acta 30 A, 341 (1974)
78. N.S.GILL, R.H.NUTTALL, D.E.SCAIFE und R.N.A.SHARP,
J. Inorg. Nucl. Chem. 18, 79 (1961)

79. M.PFEFFER, P.BRAUNSTEIN und J.DEHAND,
Spectrochim. Acta 30 A, 331 (1974)
80. F.HERBELIN, J.D.HERBELIN, J.P.MATHIEU und H.POULET,
Spectrochim Acta 22, 1515 (1966)
81. A.F.WELLS,
"Structural Inorganic Chemistry",
Clarendon Press, Oxford (1975)
82. W.SCHÜNINGER,
Mikrochim. Acta 1955, 123
83. H.G.McADIE,
Analyt. Chem. 39, 543 (1967)
84. H.G.McADIE,
"Thermal Analysis",
Academic Press, New York (1969)
85. K.SAGEL,
"Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse",
Springer Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg (1958)
86. M.J.BUERGER,
"X-Ray Crystallography",
J.Wiley & Sons Inc., New York (1958)
87. G.H.STOUT und L.H.JENSEN,
"X-Ray Structure Determination",
McMillan Company, New York (1968)

LEBENS LAUF

Dieter Wagner,

geboren am 1.8.1946 in Nürnberg;

Sohn des Ingenieurs Friedrich Wagner und seiner Ehefrau

Babetta Wagner, geb. Raber.

Verheiratet seit 30.4.1970 mit Sigrid Wagner, geb. Andreas.

Geburt der Kinder Heike und Christine am 22.10.1970.

Schulbildung:

1952 - 1957 Volksschule Nürnberg

1957 - 1961 Gymnasium Nürnberg

1961 - 1966 Gymnasium Erlangen

19. 7. 1966 Reifezeugnis

Studium an der Universität Erlangen-Nürnberg:

WS 1966 /67 Fachrichtung Chemie

22. 7. 1969 Diplom-Chemiker-Vorexamen

17. 5. 1972 Diplom-Chemiker-Hauptexamen

28.12. 1972 Diplomarbeit

Tätigkeit am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg:

1.10. 1972- studentische bzw. wissenschaftliche

31.12. 1973 Hilfskraft

ab 1.1.1974 Verwalter der Dienstgeschäfte eines
wissenschaftlichen Assistenten

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990